

N° 3

THÈSES

Présentées à la

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir

le grade de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Pierre PALVADEAU

Ingénieur Chimiste

1^{ère} THESE

Etude chimique et structurale des sélénio et tellurohalogénures d'aluminium

2^e THESE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Mai 1967 devant la Commission d'examen :

MM. PRIGENT

Président

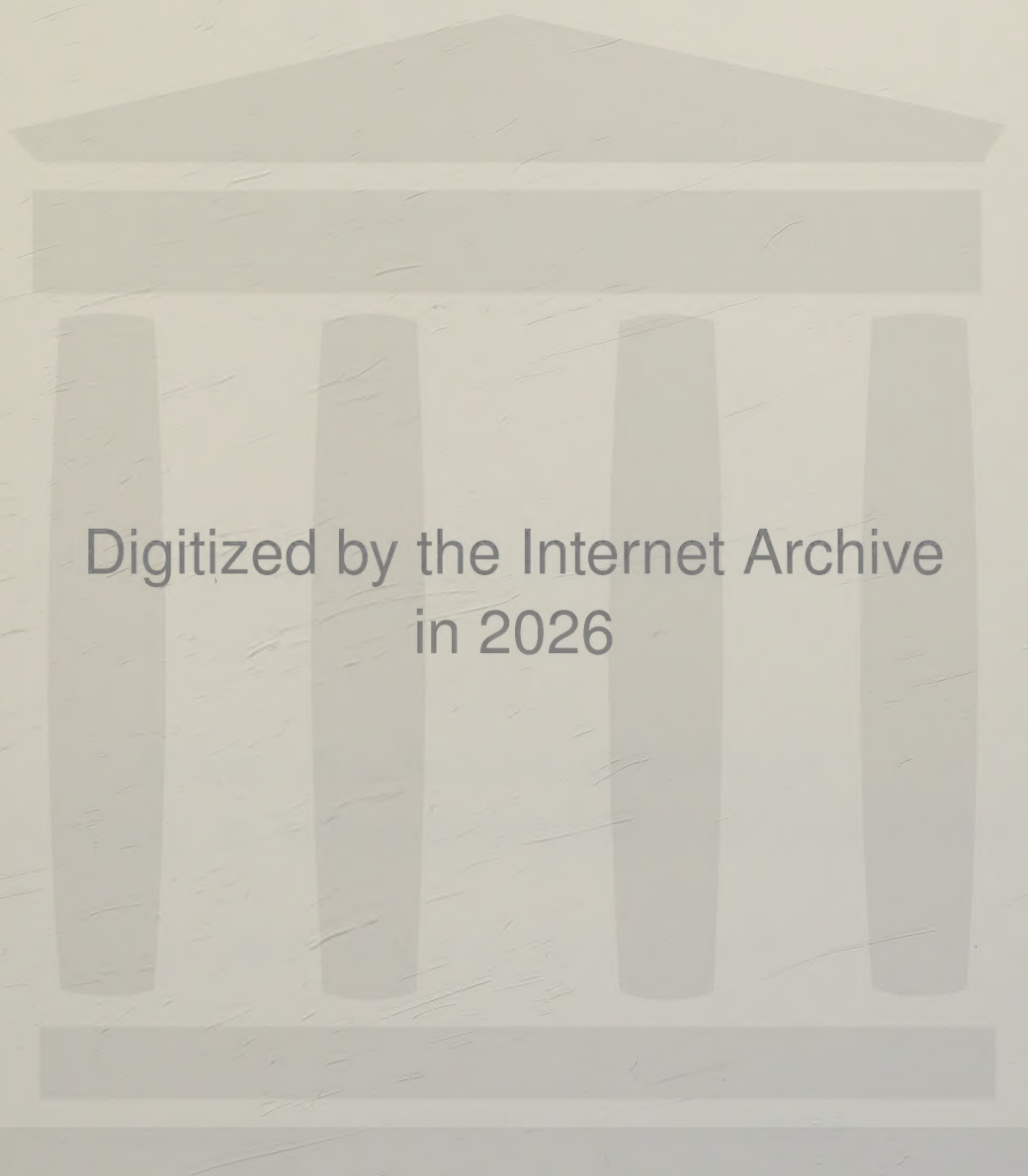
GOBIN

ROUXEL

TOURNOUX

Examineurs

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555021_0006

N° 3

THÈSES

Présentées à la

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir

le grade de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Pierre PALVADEAU

Ingénieur Chimiste

1^{ère} THESE

Etude chimique et structurale des sélénio et tellurohalogénures d'aluminium

2^e THESE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Mai 1967 devant la Commission d'examen :

MM. PRIGENT

Président

GOBIN

ROUXEL

TOURNOUX

Examineurs

UNIVERSITE DE NANTES

FACULTE DES SCIENCES

	MM	
Doyen	BRILLOUET	
Professeurs	PETRESCO	Mathématiques
	PIRONNEAU	Mathématiques (E.N.S.M.)
	Melle DEBRAUX	Botanique générale
	PIERI	Biologie moléculaire
	RAVILLY	Mathématiques (E.N.S.M.)
	BOULLLOUD	Physique expérimentale
	COLLET	Physique corpusculaire
	WOJTKOWIAK	Spectrochimie moléculaire
	VIVIER	Mathématiques (E.N.S.M.)
	DUNOYER	Chimie générale I
	GRAFF	Chimie organique I
	PAUC	Mathématiques
	GARRIGUES	Cyto-pathologie végétale
	SELLIER	Zoologie
	RAFFIN	Mathématiques
	AVIGNON	Spectroscopie nucléaire
	GOBIN	Chimie (E.N.S.M.)
	MOLINARO	Mathématiques
	MEZENCEV	Physique (E.N.S.M.)
	QUINIOU	Chimie organique II
	DUPONT	Biologie végétale
	OTTMANN	Minéralogie
	MINN	Physique du solide
	MOUTON	Thermodynamique A.
Maîtres de Conférences ..	GOUREAUX	Physique du métal
	JOLIVET	Chimie (C.S.U.)
	LASKAR	Physique Théorique
	ROUXEL	Chimie minérale A.
	Melle OFFRET	Physique (E.N.S.M.)
	FORESTIER	Minéralogie
	MARTIN	Chimie organique physique
	AMOURIQ	Psychophysiologie générale et comparée
	POINTEAU	Chimie (E.N.S.M.)
	Melle ASTIE	Biologie (C.S.U.)
	CAVET	Géologie historique
	TOURNOUX	Chimie minérale B
	Mme LE DOUARIN	Embryologie
	LE DOUARIN	Physiologie animale et cellulaire
	GUEVEL	Mathématiques (E.N.S.M.)
	LAMEAU	Mathématiques (E.N.S.M.)
	SULMONT	Mathématiques (E.N.S.M.)
Attaché Principal	PAILLET	

A mon Maître,

Monsieur Jean ROUXEL

Maître de Conférence à la Faculté des Sciences

Hommage de ma profonde gratitude.

A mes parents,

A ma femme

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nantes, sous la direction de Monsieur le Professeur ROUXEL.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

Monsieur le Professeur PRIGENT a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Messieurs les Professeurs GOBIN et TOURNOUX qui ont bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Monsieur NOVAK, Maître de Recherche au C.N.R.S. nous a aidé dans la réalisation d'une partie importante de notre travail. Nous lui adressons ici tous nos remerciements.

Nous exprimons notre gratitude à toute l'équipe du laboratoire et en particulier à Mademoiselle Marie-José BERLIVET et Monsieur Raymond BREC pour leur collaboration fructueuse.

Nous remercions Monsieur le Doyen BRILLOUET qui nous a permis, sur le plan matériel, la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction

1ère partie - les Séléniohalogénures d'aluminium -

Chapitre I : Préparation des Séléniohalogénures d'Aluminium

- I - Le système Al_2Se_3 - AlCl_3 : le séléniochlorure AlSeCl
- II - Le système Al_2Se_3 - AlBr_3 : le sélénibromure d'aluminium
- III - Le système Al_2Se_3 - AlBr_3 : le sélénioiodure AlSeI
- IV - Etude et mise en œuvre de divers autres modes d'obtention des séléniohalogénures d'aluminium.
 - 1 - Action du sélénium sur les halogénures d'aluminium
 - 2 - Interactions entre divers séléniures et les halogénures AlX_3
- V - Procédés de dosage
 - 1 - dosage de l'aluminium
 - 2 - dosage des halogènes
 - 3 - dosage du sélénium
- VI - Essais de préparation d'un séléniofluorure d'aluminium
- VII - Conclusion

Chapitre II : Détermination de la structure des séléniohalogénures d'aluminium par radiocristallographie

- I - Diagrammes de poudre Debye-Scherrer
- II - Préparation de monocristaux par une réaction de « transport »
- III - Etude des monocristaux par les méthodes de Laue, Bragg et de la chambre de précession
- IV - Conclusion

Chapitre III : Propriétés chimiques des séléniohalogénures d'aluminium

- I - Action de l'oxygène
- II - Action du chlore
- III - Action de la vapeur d'eau
- IV - Stabilité thermique
- V - Comparaisons avec oxyhalogénures et thiohalogénures

IIème partie - les Tellurohalogénures d'aluminium -

Chapitre I : Préparation des tellurohalogénures d'aluminium

- I - Mise au point d'un procédé d'obtention du tellure Al_2Te_3 très pur
- II - Préparation d'un tellurochlorure et d'un tellurobromure d'aluminium
- III - Préparation d'un telluroiodure d'aluminium
- IV - Mise en œuvre d'autres modes d'obtention des tellurohalogénures d'aluminium
 - 1 - Action du tellure sur les halogénures d'aluminium
 - 2 - Action des halogénures d'aluminium sur divers tellures
- V - Procédés de dosage
- VI - Essais de préparation d'un tellurofluorure d'aluminium
- VII - Conclusion

Chapitre II : Identification radiocristallographique des tellurohalogénures d'aluminium

Chapitre III : Comportement chimique des tellurohalogénures d'aluminium

- I - Action de l'oxygène
- II - Action du chlore
- III - Action de la vapeur d'eau
- IV - Stabilité thermique
- V - Comparaison avec oxy, thio, séléniohalogénures

IIIème partie - le Sélénioamidure et le Telluroamidure d'aluminium -

Chapitre I : Préparation et propriétés de AlSeNH_2 et AlTeNH_2 et de leurs dérivés de substitution

- I - Préparation d'un sélénioamidure d'aluminium
- II - Préparation d'un telluroamidure d'aluminium
- III - Action des amines sur les sélénio et les tellurohalogénures d'aluminium
 - 1 - monométhylamine
 - 2 - diméthylamine
 - 3 - triméthylamine
 - 4 - monoéthylamine
- IV - Conclusions

Chapitre II : Etude par spectroscopie infrarouge du sélénioamidure et du telluroamidure d'aluminium

Conclusion -

INTRODUCTION

Si l'on excepte le domaine des sélénures et des tellures métalliques, largement fouillé ces dernières années en raison des propriétés semi-conductrices des composés correspondants, la chimie des dérivés séléniés et tellurés reste encore très peu développée. L'explication peut en être fournie par la grande instabilité des phases obtenues, leur extrême oxydabilité qui rend leur manipulation difficile sinon dangereuse, la fragilité des liaisons chimiques qui s'y trouvent échangées.

Les sélénio- et tellurohalogénures métalliques en particulier n'échappent pas à cette remarque puisqu'aussi bien, antérieurement aux recherches du laboratoire, seules sont mentionnées les familles SbSeX , BiSeX , SbTeX , BiTeX (1) (2) élaborées en 1950 par Dönges, et les familles InSeX et InTeX obtenues par Hahn en 1959 (3). Quelques études très récentes concernent le système $\text{As} - \text{Te} - \text{I}$ (4) (5).

Si l'on se réfère au développement considérable de la chimie des phases oxyhalogénées, le domaine des sélénio- et tellurohalogénures apparaît donc comme très riche de possibilités. Il était intéressant de prospecter un tel domaine malgré les difficultés déjà signalées.

Une étude des séléniohalogénures et des tellurohalogénures d'aluminium présentait un intérêt particulier du fait de l'existence de termes de comparaison oxyhalogénés AlOX et thiohalogénés AlSX : les oxyhalogénures et les thiohalogénures d'aluminium ont en effet été préparés et étudiés en 1961, par Paul Hagemmüller et Jean Rouxel (6).

Par référence, aux oxyhalogénures et aux thiohalogénures, il serait alors possible de rendre compte des propriétés particulières de séléniohalogénures ou de tellurohalogénures d'aluminium. La variation des propriétés en passant de l'oxygène au soufre puis au sélénium et au tellure serait susceptible de renseigner sur l'évolution du type des liaisons présentes dans chaque composé.

L'aspect structural était également riche de promesses. En effet, une discontinuité est apparue entre oxyhalogénures AlOX de structures désormais connues et thiohalogénures dont il n'a pas été possible de déterminer le réseau par isotypie avec leurs homologues oxygénés. L'obtention de monocristaux de séléniohalogénures ou de tellurohalogénures à laquelle nous avons accordé une grande importance devient d'un intérêt considérable pour la détermination d'un type structural susceptible d'être aussi celui des thiohalogénures.

Il était intéressant par ailleurs de vérifier sur de nouveaux types de dérivés aluminiques AIYX les conclusions établies quant à la mobilité de l'halogène dans le cas des familles AIOX et AISX. La préparation éventuelle d'un sélénioamidure ou d'un telluroamidure d'aluminium par ammoniolyse des liaisons Al-X dans les dérivés du type AlSeX ou AlTeX, revêtait à ce titre un intérêt théorique certain, en fournissant des termes de comparaison pour une classe nouvelle de dérivés, et par ailleurs en laissant espérer la présence de liaisons « hydrogène » inédites entre H et Se d'une part, entre H et Te d'autre part.

PREMIERE PARTIE

LES SELENIOHALOGENURES D'ALUMINIUM

CHAPITRE I

PREPARATION DES SELENIOHALOGENURES D'ALUMINIUM

Les méthodes classiques d'obtention des oxyhalogénures MOX et celles, déjà moins courantes, de préparation des thiohalogénures MSX , prennent leur point de départ dans l'action de l'halogénure MX_3 sur l'oxyde M_2O_3 ou le sulfure M_2S_3 .

Il était par conséquent tout à fait logique de commencer nos investigations par l'étude des différents systèmes $M_2Se_3 - MX_3$. Par la suite, nous devions être amenés à mettre en œuvre divers autres modes de préparation.

Le séléniure d'aluminium Al_2Se_3 , bien que de manipulation délicate en raison de son caractère hygroscopique, est de préparation relativement aisée. Les procédés préconisés habituellement (7) (8) (9) reposent sur la synthèse directe sous atmosphère d'argon à $650^\circ C$. Etant donné les constantes physiques du sélénium (fusion à $218^\circ C$) et de l'aluminium (fusion à $656^\circ C$) nous avons simplifié grandement l'opération en opérant en tube scellé de silice à $670^\circ C$ pendant 24 heures. Un séléniure très pur et bien cristallisé en a résulté à chaque opération.

I - LE SYSTEME $Al_2Se_3 - AlCl_3$: LE SELENIOCHLORURE $AlSeCl$:

Nous avons fait réagir le séléniure Al_2Se_3 sur du chlorure d'aluminium R.P. repurifié par sublimation sous vide.

La volatilité du chlorure d'aluminium dès $180^\circ C$ permet de disposer facilement d'une phase vapeur très réactive. En contre-partie, il est nécessaire d'utiliser la technique du tube scellé.

Nous avons étudié d'une façon systématique et progressive le comportement de mélanges $AlCl_3 - Al_2Se_3$ réalisés en diverses proportions et portés à des températures progressivement croissantes au-delà du seuil de $180^\circ C$. L'étude des spectres X Debye-Scherrer, effectués sur le contenu des divers tubes réactionnels, indique l'apparition d'une phase nouvelle dès $330^\circ C$.

A 350°C, en opérant avec un excès de chlorure, la totalité du séléniure réagit en 3 jours. Après élimination par sublimation sous vide à 200°C de l'excès d'halogénure, il ne subsiste plus sur le spectre Debye-Scherrer que les raies de la phase nouvelle. Les spectres du séléniure et du chlorure de départ ont totalement disparu.

Le produit nouveau, qui se présente après broyage sous l'aspect d'une poudre blanche, onctueuse, est soumis à l'analyse chimique. Il est hygroscopique et ne peut être manipulé qu'en boîte sèche, en atmosphère rigoureusement anhydre.

Les dosages, effectués selon les méthodes exposées en fin de ce chapitre ont donné les résultats suivants :

- Aluminium	% 19,20
- Sélénium	55,00
- Chlore	24,90
	% 99,10

Les rapports atomiques correspondent alors à :

$$\frac{\text{Al}}{\text{Se}} = 1,02 \quad \frac{\text{Al}}{\text{Cl}} = 1,01 \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Se}} = 1,01$$

Ceci établit que la phase nouvelle que nous avons obtenue est un séléniochlorure d'aluminium de formule AlSeCl . Les pourcentages théoriques dans AlSeCl ($\text{Al} \% = 19,08$; $\text{Se} \% = 55,84$; $\text{Cl} \% = 25,07$) montrent un excellent accord avec nos résultats expérimentaux.

L'action d'un excès de chlorure d'aluminium sur le séléniure d'aluminium à 350°C en tube scellé, conduit à un séléniochlorure selon la réaction.



II - SYSTEME Al_2Se_3 - AlBr_3 : LE SELENIOBROMURE D'ALUMINIUM

De même que le chlorure AlCl_3 , le bromure d'aluminium est facilement volatil, il se sublime dès 260°C. Ceci nous a permis de calquer notre étude du système Al_2Se_3 - AlBr_3 sur celle du système précédent. Le bromure d'aluminium est un produit commercial R.P. soumis par nos soins à une sublimation sous vide.

Les essais systématiques, à différentes températures supérieures à 260°C, et avec un excès de bromure AlBr_3 indiquent l'apparition d'une nouvelle phase à 300°C. A 350°C au bout d'une semaine le séléniure a totalement réagit. L'élimination par sublimation sous vide de l'excès de bromure utilisé, laisse dans le tube un enchevêtrement de minuscules cristaux translucides. Après broyage ceux-ci donnent une

poudre blanche dont le spectre Debye-Scherrer est entièrement original et à laquelle l'analyse chimique permet d'attribuer la formule AlSeBr , en fonction des résultats suivants :

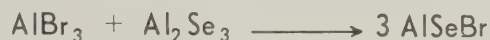
Aluminium % 14,70 (dans AlSeBr 14,51 %)

Sélénium % 41,60 (dans AlSeBr 42,48 %)

Brome % 42,60 (dans AlSeBr 43,01 %)

Ce qui conduit aux rapports atomiques $\frac{\text{Al}}{\text{Se}} = 1,03$; $\frac{\text{Al}}{\text{Br}} = 1,01$ et $\frac{\text{Br}}{\text{Se}} = 1,02$

La réaction de formation de AlSeBr s'écrit :



III - SYSTEME $\text{Al}_2\text{Se}_3 - \text{AlI}_3$: LE SELENIO-IODURE AlSeI

La transposition à la préparation d'un sélénio-iodure AlSeI de la méthode ayant permis l'obtention de AlSeCl et AlSeBr ne peut se faire exactement en raison des difficultés attachées à l'élaboration et à la manipulation de l'iodure AlI_3 .

L'iodure d'aluminium pur n'est pas un produit commercial. Les méthodes classiques de préparation (10) (11) présentent l'inconvénient de donner un produit dont l'extraction ne peut se faire à l'abri de l'air et qui est ainsi partiellement hydrolysé avant usage. Pour pallier cet inconvénient, nous avons préparé AlI_3 en tube scellé dans les conditions indiquées par David et Rouxel (6) par action directe de l'iode sur l'aluminium. Pour éviter toute hydrolyse, AlI_3 est obtenu dans le tube même où il doit réagir sur le séléniure Al_2Se_3 . Nous avons ainsi utilisé des mélanges de composition courante : $9 \text{I}_2 + 3 \text{Al} + \text{Al}_2\text{Se}_3$. L'excès d'iode est justifié par la nécessité de réaliser une attaque complète de l'aluminium en AlI_3 . Cet excès, nous l'avons vérifié, est inerte vis-à-vis de Al_2Se_3 . Il présente par ailleurs, l'avantage considérable de faciliter la formation de cristaux selon un processus de « réaction de Transport » décrit par Schäfer (12) et déjà employé dans des circonstances analogues (13).

La quantité d'iodure AlI_3 susceptible de se former est toujours calculée pour être en large excès par rapport à Al_2Se_3 .

Les spectres Debye-Scherrer montrent l'apparition de raies nouvelles dès 300°C . A 350°C au bout de deux semaines, le spectre du séléniure a totalement disparu. L'élimination de l'iode et de l'iodure en excès se fait par sublimation lente sous vide à 240°C .

Le produit résiduel dont le spectre est original présente la composition :

11,90 % Al 33,60 % Se 53,8 % I

ce qui conduit à des rapports atomiques $\frac{\text{Al}}{\text{Se}} = 1,03$; $\frac{\text{Al}}{\text{I}} = 1,04$; $\frac{\text{Se}}{\text{I}} = 0,995$ établissant la formule AlSel. Les pourcentages théoriques dans AlSel sont :

Al 11,58 %
Se 33,91 %
I 54,50 %

Le sélénio-iodure d'aluminium prend donc naissance au cours d'une réaction similaire à celles utilisées pour AlSeCl et AlSeBr. La préparation des trois séléniohalogénures peut se résumer dans l'équation



La réaction est totale au bout de trois jours pour le séléniochlorure, elle demande une semaine pour le dérivé bromé et nécessite deux semaines pour AlSel.

IV - ETUDE ET MISE EN ŒUVRE DE DIVERS AUTRES MODES D'OBTENTION DES SELENIOHALOGENURES D'ALUMINIUM

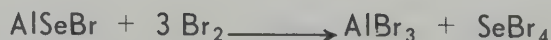
Nous avons recherché si les séléniohalogénures d'aluminium étaient susceptibles de se former dans d'autres circonstances que par action de l'halogénure AlX_3 sur le séléniure Al_2Se_3 .

L'équation de formation $\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{AlX}_3 \longrightarrow 3 \text{AlSeX}$ fait jouer un rôle parfaitement symétrique au séléniure et à l'halogénure. Mais ne pouvait-on imaginer des réactions s'appuyant soit sur le bromure seul, soit sur le séléniure seul ? Il était tentant en effet, de chercher à réaliser la préparation soit par halogénéation du séléniure soit par action d'agents séléniant sur les halogénures d'aluminium.

La première proposition n'a pu recevoir de suite car, comme nous le verrons plus loin le chlore et le brome provoquent la rupture des liaisons Al-Se dès la température ordinaire. Une réaction telle que :



est très peu probable ou en tous cas, impossible à mettre en évidence car elle serait instantanément suivie de :



réaction effectivement observée (chapitre III).

L'iode est sans action sur AlSel jusqu'à son seuil de décomposition thermique. Le sélénio-iodure d'aluminium est d'ailleurs obtenu en présence d'iode. Par conséquent, si AlSel se formait par action de l'iode sur Al_2Se_3 il serait stable. Toutefois, la réaction s'accompagnerait de la formation de tétra-iodure SeI_4 . Or, dans les tu-

bes de préparation du sélénio-iodure d'aluminium, nous n'avons jamais observé la formation de SeI_4 bien que l'iode ait été en présence avec du séléniure Al_2Se_3 . Nous pouvons donc conclure que dans le cas de l'iode aussi bien que dans celui du chlore, ou du brome, le séléniohalogénure ne peut résulter d'une attaque directe du séléniure d'aluminium par l'halogène.

Par contre, la deuxième proposition a été exploitée avec succès dans le cas de AlSeCl et AlSeBr . Nous avons fait réagir différents séléniures métalliques et le sélénium lui-même sur les halogénures AlX_3 .

1° - Action du Sélénium sur les halogénures d'aluminium

Les systèmes Se-AlX_3 ont été étudiés à des températures progressivement croissantes et pour diverses compositions des mélanges. Aucune réaction n'intervient dans le cas de l'iodure AlI_3 pour des températures inférieures au seuil de décomposition thermique. Avec AlCl_3 et AlBr_3 il y a réaction à partir de 320°C avec formation des séléniohalogénures correspondants et de SeCl_4 dans le premier cas, SeBr_4 dans le second :

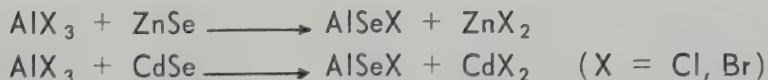


Le rendement du procédé est mauvais. Les meilleurs résultats sont obtenus à 350°C avec un gros excès d'halogénure, le rendement ne dépasse pas 20 % par rapport au sélénium mis en œuvre. Le procédé permet cependant l'obtention d'un produit pur, les halogénures AlCl_3 , AlBr_3 , SeCl_4 , SeBr_4 et le sélénium n'ayant pas réagit étant tous sublimables sous vide avant que ne soient atteints les seuils de décomposition thermique de AlSeCl et de AlSeBr : AlCl_3 à 180°C , AlBr_3 , SeCl_4 dès 190°C , SeBr_4 à 115°C , Se dès 250°C .

2° - Interaction entre divers séléniures et les halogénures AlX_3

Nous avons étudié l'action en tube scellé et à diverses températures d'un excès d'halogénure AlX_3 sur différents séléniures métalliques. Les réactions conduisent au meilleur résultat dans le cas des séléniures de zinc et de cadmium.

Les réactions effectuées à 370°C avec AlCl_3 et 350°C avec AlBr_3 sont les suivantes :



Le rendement de ces réactions est faible, il est de l'ordre de 20 % pour le dérivé chloré et de 15 % pour son homologue bromé. Le sélénio-iodure AlSeI ne peut être obtenu par des réactions analogues aux précédentes.

V - PROCÉDES DE DOSAGE

Les séléniohalogénures d'aluminium sont aisément attaqués par l'eau distillée additionnée d'acide nitrique concentré. Il en résulte une solution limpide qui servira de base pour nos dosages. L'attaque de la poudre à doser doit être menée avec précautions afin d'éviter toute perte d'hydracide halogéné ou d'hydrogène sélénié.

1° - Dosage de l'aluminium (14)

L'aluminium peut être dosé par voie pondérale selon le procédé classique par précipitation de l'hydroxyde en présence de bleu de bromothymol et calcination en Al_2O_3 . Un procédé complexométrique, plus récent, donne des résultats aussi précis tout en étant nettement plus rapide. Nous avons employé très souvent ce dernier procédé dont nous donnons le mode opératoire :

La solution à analyser contenant 10-100 mg d'aluminium est additionnée de 50 ml d'une solution d'E.D.T.A. (sel disodique de l'acide Ethylène - diammine tetracétique), 0,1 molaire, puis de 2 ml d'une solution normale d'acide chlorhydrique.

On porte à l'ébullition pendant 10 minutes. Après refroidissement on ajuste le pH à 5-6 par addition d'acétate de sodium, Après addition de 30-50 mg d'une trituration d'orangé de xylénol composée de 1 g d'orangé de xylénol et de 100 g de KNO_3 , on titre avec une solution 0,1 molaire de sulfate de zinc jusqu'à virage très net du jaune, au rouge.

2° - Dosage des halogènes

Le dosage des chlorures a été réalisé pondéralement sous forme d' AgCl , bromures et iodures sont dosés par la méthode indirecte de Charpentier-Volhard par précipitation à l'état AgX en présence d'un excès de nitrate d'argent de titre connu.

L'excès d'ions Ag^+ est titré par le sulfocyanure de potassium en présence de fer ferrique.

L'apparition d'une teinte rose indique la fin de la réaction.

3° - Dosage du sélénium

Le dosage du sélénium est effectué après passage en milieu chlorhydrique 9N. La solution chlorhydrique est ensuite chauffée au voisinage de l'ébullition. On ajoute un volume égal d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine saturée en SO_2 . Le sélénium précipite à l'état élémentaire. Le produit est filtré, lavé à l'eau et à l'alcool. On sèche 3 h, à 40°C seulement, pour éviter l'oxydation du sélénium. Une dessiccation plus poussée à 140°C sous vide permet en fin d'opération de vérifier l'ab-totale d'humidité résiduelle.

VI - ESSAIS DE PREPARATION D'UN SELENIO FLUORE D'ALUMINIUM

Dans le domaine des oxyhalogénures MOX, les oxyfluorures MOF se distinguent nettement de l'ensemble homogène formé par les oxychlorures, oxybromures, oxyiodures.

Le domaine de stabilité des oxyfluorures est très différent, il s'agit le plus souvent de phases stables à haute température. Leur préparation, difficile en raison des conditions de température et de l'agressivité du fluor ou du gaz fluorhydrique vis-à-vis de l'appareillage, explique qu'ils soient encore inconnus pour beaucoup d'éléments dont pourtant, les autres termes de la série MOX ont fait l'objet d'investigations fructueuses.

Du point de vue structural les oxyfluorures sont beaucoup plus ioniques que leurs homologues chlorés, bromés et iodés. Les rayons ioniques comparables de l'oxygène et du fluor autorisent pour FeOF préparé récemment par Hagenmuller et Portier (15) une structure du type rutile.

Si l'on considère maintenant les thio-, sélénio- ou tellurohalogénures MYX (Y = S, Se ou Te), les familles étudiées sont très rares ainsi que nous l'avons mentionné dans notre introduction. Mais surtout, à part deux exceptions qui ont retenu toute notre attention, il n'y a pas de dérivé fluoré connu. Ces deux exceptions concernent InSF et InSeF obtenus par Hahn (16) par action à 400° C de InF₃ sur In₂S₃ et In₂Se₃.

Nous inspirant des travaux de Hahn, nous avons tenté une réaction analogue en vue de l'obtention de AlSeF. Quelles qu'aient été les conditions opératoires (température, quantités relatives) nous n'avons jamais constaté la formation d'une phase nouvelle. L'emploi de fluoaluminate d'ammonium (NH₄)₃ AlF₆ se décomposant à 700° C en donnant du fluorure AlF₃ naissant n'a pas donné de meilleur résultat.

Par action de sélénium sur AlF₃ pour des essais menés jusqu'à 1 000° C en tube d'acier inoxydable il n'est apparu aucun résultat positif.

VII - CONCLUSION

Des produits très purs résultent de l'attaque en tube scellé du sélénure d'aluminium Al₂Se₃ par un excès d'halogénure AlX₃ (X = Cl, Br, I). Ce procédé dont le rendement est excellent constitue la méthode de choix pour la préparation des sélénio-halogénures d'aluminium.

Les autres réactions signalées, action des halogénures d'aluminium sur divers sélénures métalliques, interaction entre le sélénium et les halogénures d'aluminium ne constituent pas des procédés valables de préparation. Les rendements sont très faibles et dans le cas des sélénures métalliques, le séléniohalogénure formé ne peut être isolé à l'état pur.

P. Hagenmuller et J. Rouxel (6) ont obtenu les thiohalogénures d'alumi-

nium $AlSX$ ($X = Cl, Br, I$) par action des halogénures d'aluminium correspondants sur divers sulfures tels que Na_2S , ZnS , As_2S_3 , Bi_2S_3 . Les rendements bien que très moyens, étaient supérieurs à ceux que nous obtenons pour les séléniohalogénures puisqu'ils atteignaient 48 % dans le cas de ZnS . La meilleure méthode de préparation était cependant l'action de l'halogénure sur le sulfure Al_2S_3 .

Si l'on se réfère aux oxyhalogénures $AlOX$ dont les meilleurs modes d'obtention (6) consistent en l'action des halogénures AlX_3 sur divers oxydes volatils et en particulier As_2O_3 , il apparaît que les séléniohalogénures sont beaucoup plus proches des thiohalogénures que des oxyhalogénures. Trois considérations essentielles conduisent à cette conclusion et permettent de l'expliquer :

- L'inertie chimique notable de l'alumine α et même de l'alumine γ , fait que l'attaque de cet oxyde par $AlBr_3$ est toujours incomplète. Au contraire, Al_2S_3 et Al_2Se_3 sont totalement attaqués par le bromure d'aluminium en excès.
- Les oxydes d'arsenic, d'antimoine utilisés dans le cas de $AlOBr$ sont beaucoup plus volatils que les sulfures et les séléniures correspondants. Par action en tube scellé de $AlBr_3$ sur As_2O_3 les quantités de l'un comme de l'autre des 2 réactifs qui n'auraient pas réagi, peuvent être éliminées par sublimation sous vide. Ceci est impossible dans le cas des sulfures et séléniures correspondants.
- Les seuils de décomposition thermique des séléniohalogénures (Chapitre III) sont voisins de ceux des thiohalogénures. Ils imposent pour la préparation des températures maxima analogues. Au contraire, les oxyhalogénures plus stables, autorisent des températures plus élevées, ce qui a le double avantage d'accélérer les réactions de préparation et d'éliminer par sublimation sous vide des réactifs volatils à température plus élevée.

CHAPITRE II

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES SELENIOHALOGENURES

D'ALUMINIUM

PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE

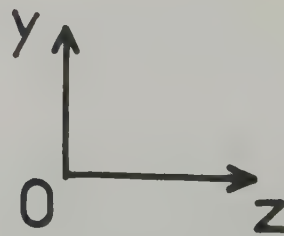
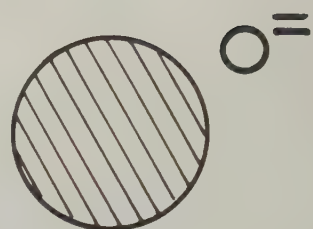
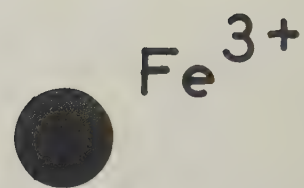
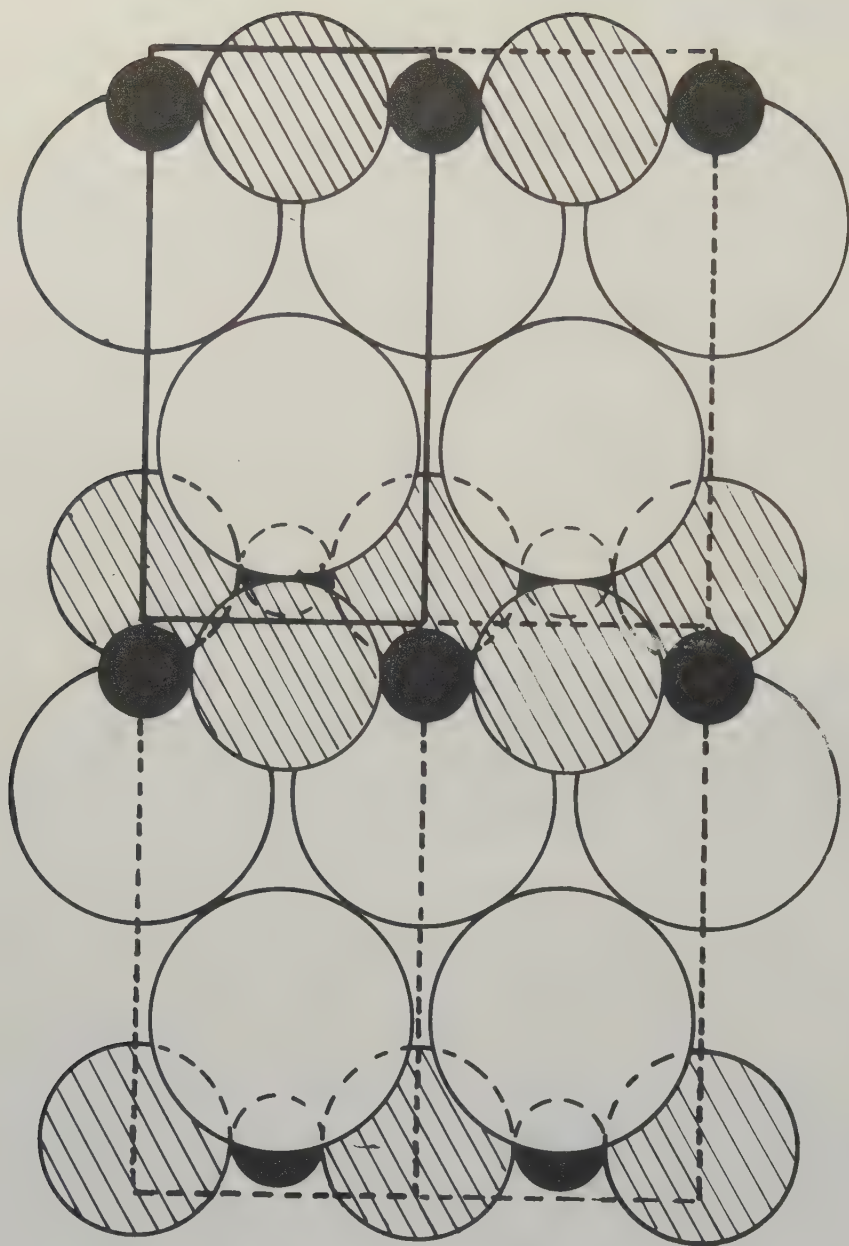
Depuis les travaux de Goldsztaub (17) établissant pour la première fois, en 1935, le caractère lamellaire du réseau de l'oxychlorure ferrique, ce type structural a été maintes fois retrouvé dans de nombreux dérivés de formule générale MYX : oxyhalogénures MOX, chlorofluorures MFCI, thio- et séléniohalogénures MSX et MSeX.

L'agencement des atomes dans la maille est alors fonction de la grosseur relative du métal et de l'halogène. Il en résulte que la coordinence exercée par l'atome métallique autorise une classification : les coordinences 8, 6 et 4 sont les seules rencontrées à ce jour, elles sont illustrées par les types LaOF de Zachariasen (18) (19) pour la coordinence 8, FeOCl déjà cité pour la coordinence 6 et GaOCl de Hardy (20) pour la coordinence 4.

Dans les trois exemples cependant, la structure peut être décrite simplement en faisant intervenir des couches métal-oxygène séparées par deux feuillets halogénés. Le passage d'un oxychlorure à l'oxybromure correspondant entraîne alors une modification du paramètre normal à la direction de plan des feuillets, en accord avec la substitution du chlore par le brome dans deux couches halogénées. Ce résultat est notamment observé lors du passage de CrOCl à CrOBr (21). La compacité des couches métal-oxygène et leur écartement des feuillets halogénés traduisent les variations de coordinence du métal d'un dérivé à l'autre. Les figures 1, 2, 3 illustrent les types FeOCl, LaOF et GaOCl. (Pages 16, 17, 18)

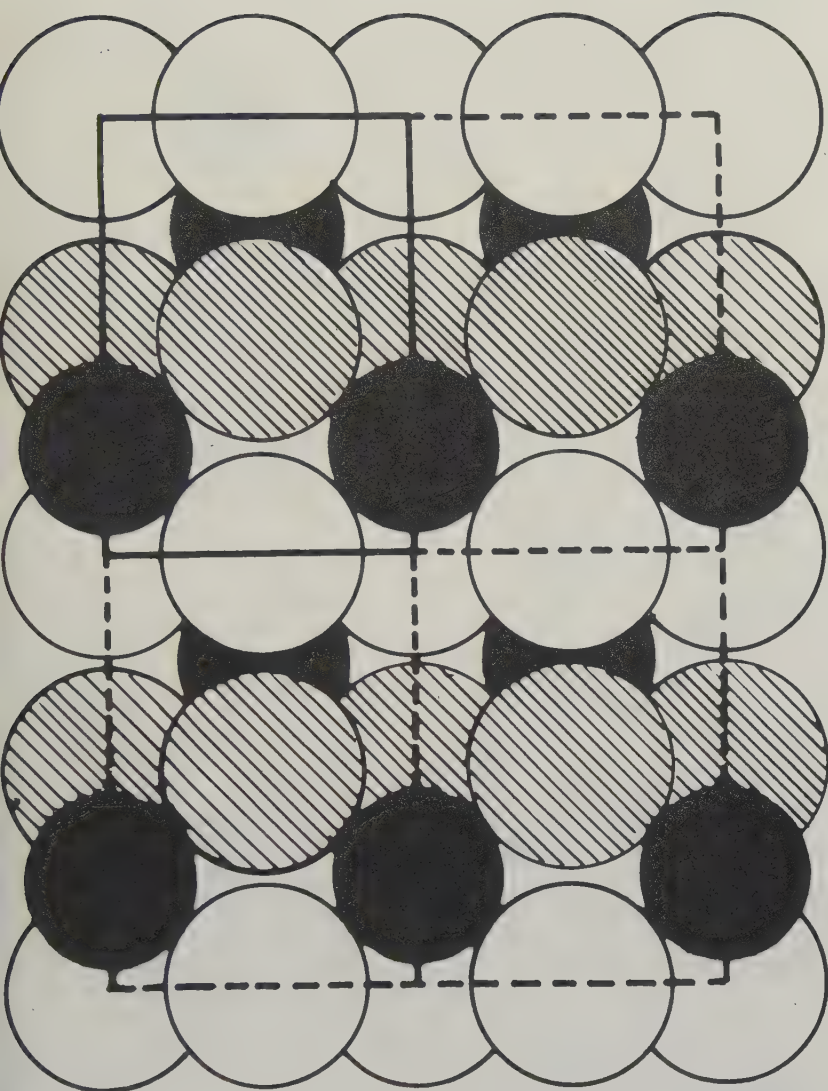
Le remplacement de l'oxygène par le soufre ou le sélénium pour aboutir aux thiohalogénures MSX et aux séléniohalogénures MSeX (22) conduit à des structures moins compactes dont la caractéristique essentielle est la résolution des anciens feuillets métal-oxygène en chaînes brisées métal-soufre ou métal-sélénium (fig. 4 et 5).

Tous les dérivés MYX connus à ce jour cristallisent dans les systèmes orthorhombique ou quadratique. Les oxyhalogénures d'aluminium sont également orthorhombiques et appartiennent au type GaOCl avec coordinence quatre du cation. La structure des thiohalogénures restait inconnue avant notre travail, l'indexation des spectres étant impossible par référence aux oxyhalogénures. La comparaison avec les séléniohalogénures semble par contre très riche de possibilités (23).



Structure Fe O Cl

Figure 1



Structure La O F

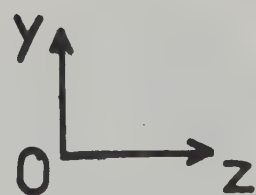
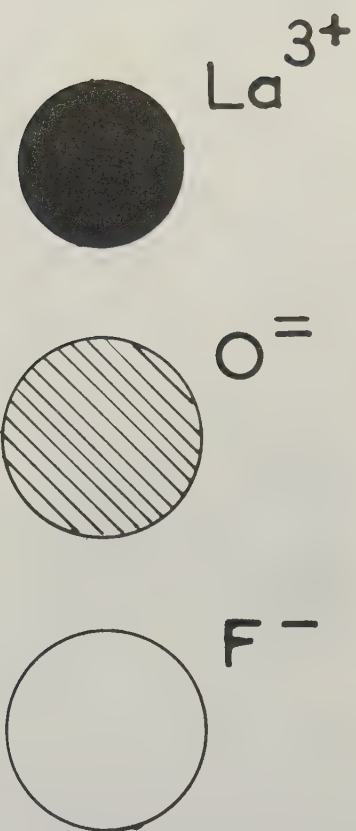
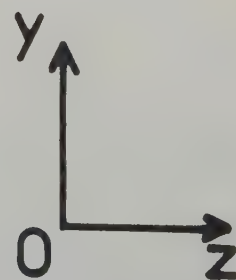
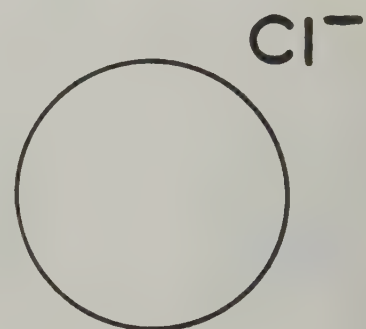
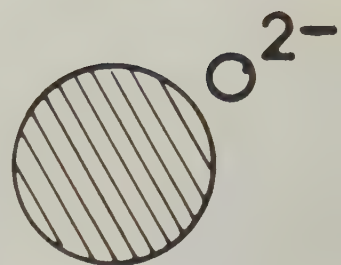
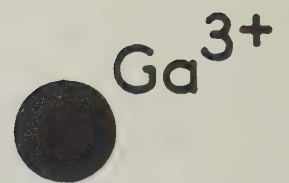
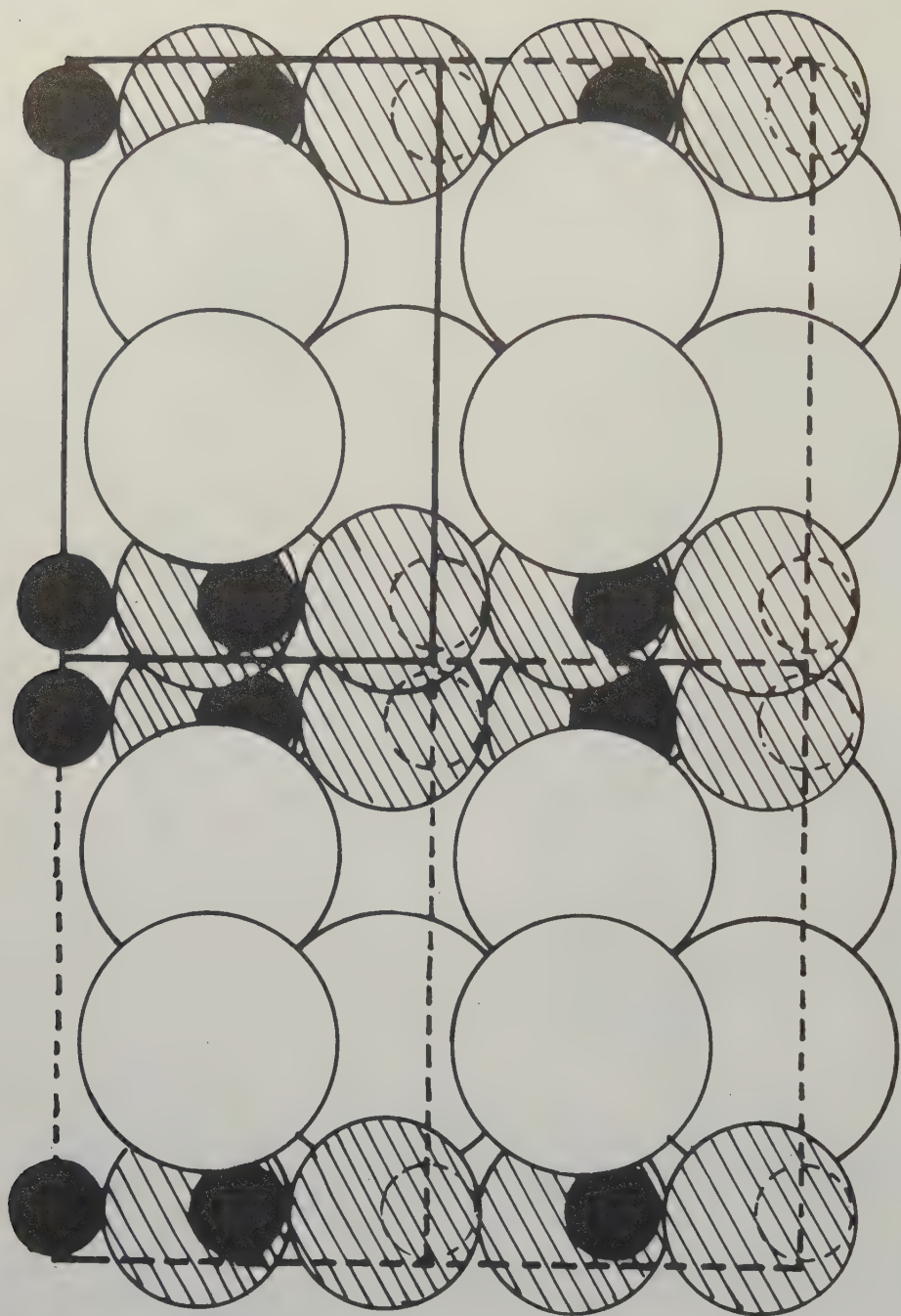


Figure 2



Structure Ga O Cl

Figure 3

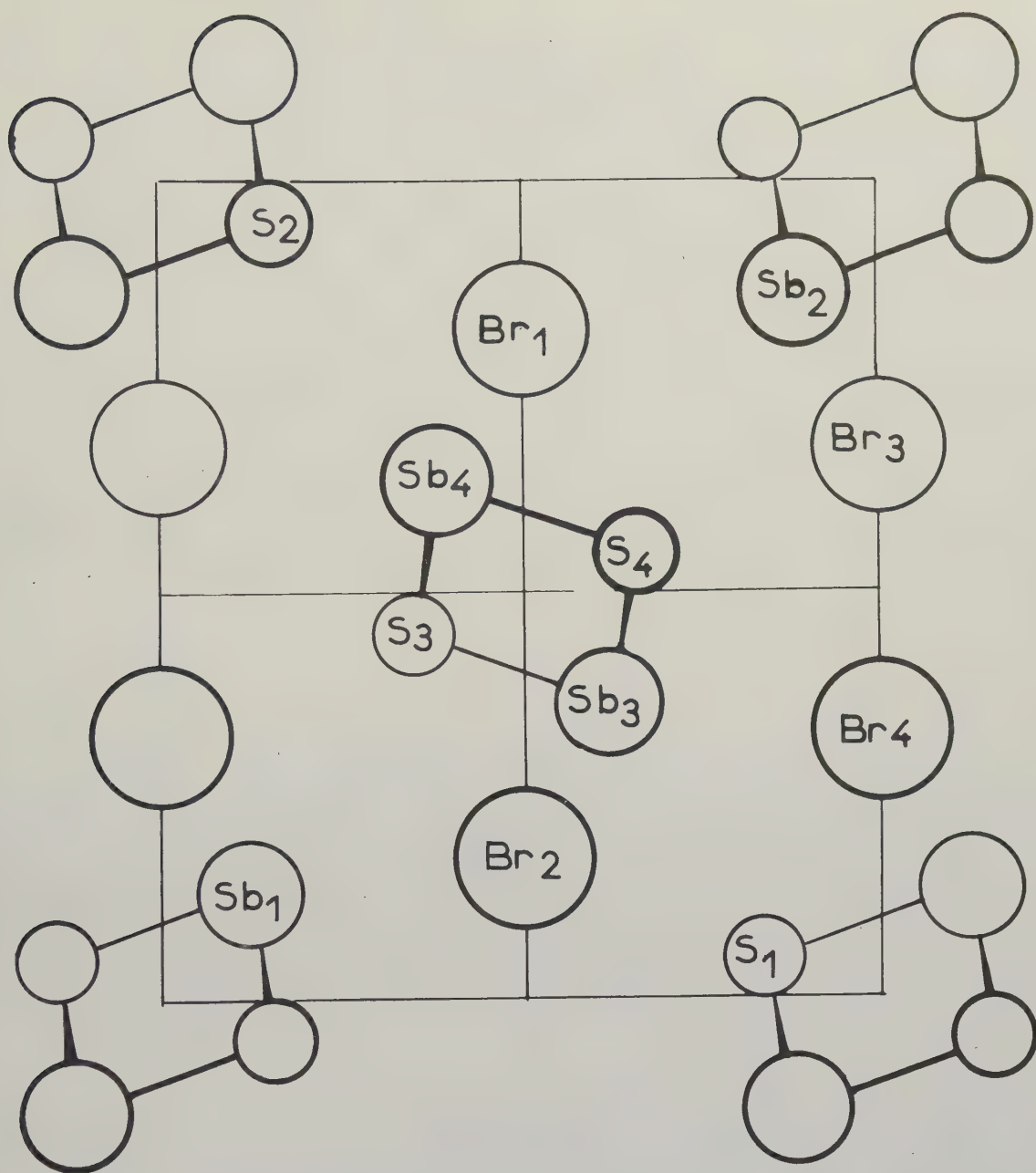


Figure 4

SbSBr

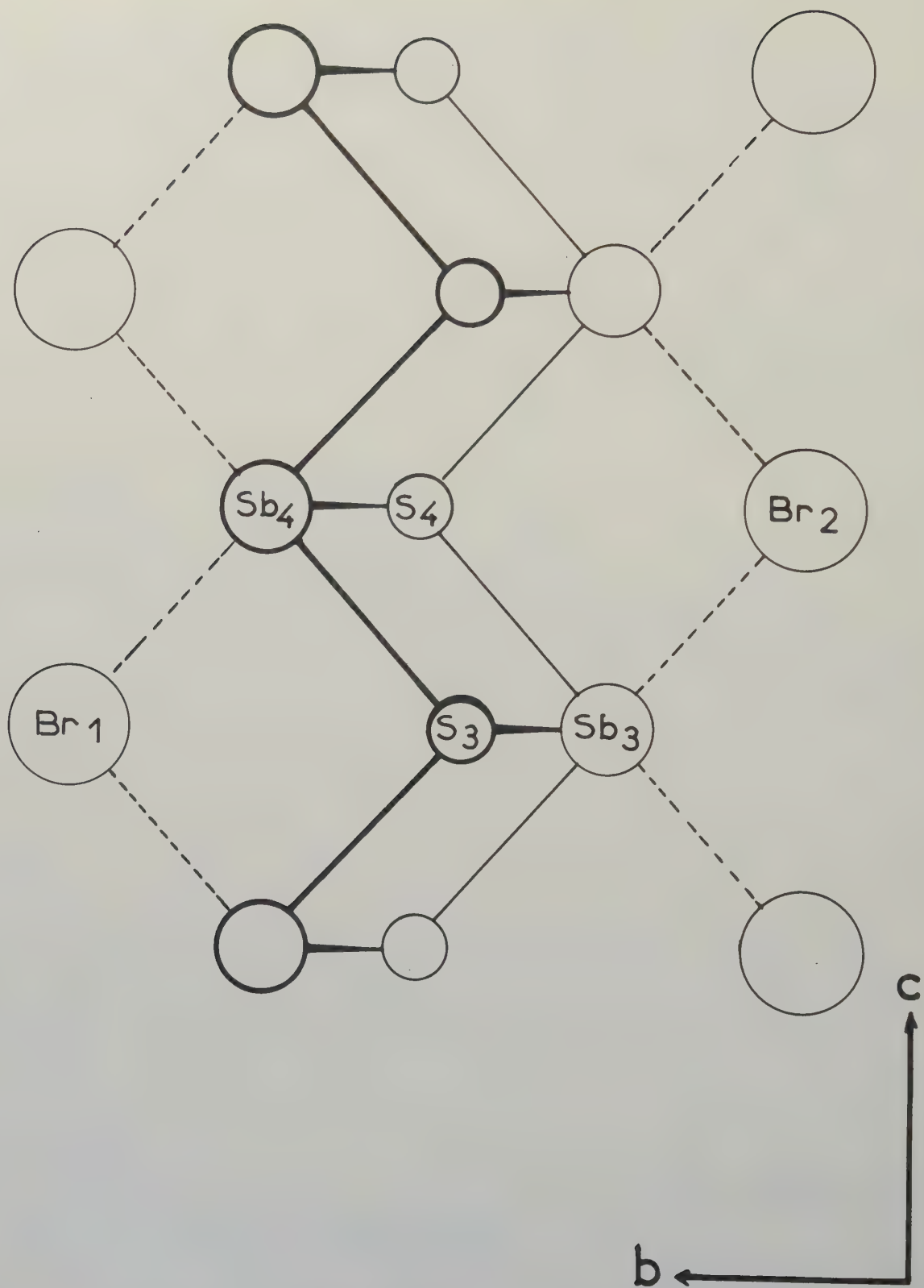


Figure 5

SbSBr

I - DIAGRAMMES DE POUDRE DEBYE-SCHERRER

Les diagrammes de poudre des trois séléniohalogénures préparés ont été réalisés selon la méthode de Debye-Scherrer. Le rayonnement utilisé provenait d'un tube à anticathode de cuivre. Un filtre en nickel élimine $\text{CuK } \beta$ et ne laisse subsister que le doublet $\text{K}\alpha_1 - \text{K}\alpha_2$ non résolu aux petits angles. La chambre a une circonférence de 360 mm. L'échantillon utilisé est constitué par un fin capillaire de Lindeman que l'on a scellé aux deux extrémités après y avoir introduit sous vide le séléniohalogénure préalablement broyé et finement tamisé. Les trois spectres obtenus sont regroupés dans le tableau I.

AlSeCl		AlSeBr		AlSeI	
d_A	I	d_A	I	d_A	I
8,16	F	8,47	F	9,05	F
7,71	f	7,96	tf	8,40	tf
6,61	ttf	5,67	tf	5,76	tf
5,64	ttf	5,00	f	5,38	tf
4,80	tf	4,68	M	4,99	f
4,54	f	4,41	tf	4,64	tf
4,07	f	4,23	tf	3,92	tf
3,85	tf	3,98	tf	3,64	f
3,35	f	3,89	tf	3,45	f
3,16	f	3,42	tf	3,32	f
3,02	f	3,26	f	3,23	M
2,89	tf	3,11	F	2,99	f
2,72	M	3,03	tf	2,81	ttf
2,56	tf	2,92	f	2,70	tf
2,396	tf	2,82	M	2,59	tf
2,076	ttf	2,66	tf	2,495	tf
1,815	ttf	2,500	tf	2,020	ttf
		2,400	tf		
		2,340	tf		
		2,220	ttf		
		2,170	tf		
		2,118	tf		
		1,988	tf		
		1,873	M		
		1,813	tf		
		1,730	tf		

Tableau I

Nous avons fait des tentatives d'indexation des spectres de poudre successivement dans les systèmes cubique, quadratique, hexagonal, orthorhombique en essayant chaque fois de calculer les distances réticulaires selon les formules correspondant à ces divers réseaux (24).

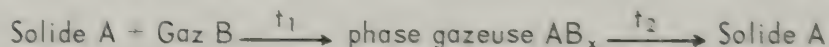
Une symétrie orthorhombique était à priori la plus probable par référence aux oxyhalogénures AIOX et aux séléniohalogénures de bismuth et d'antimoine (1) (2). Qu'elles qu'aient été les combinaisons réalisées, aucune d'entre elles n'a permis une indexation satisfaisante des diagrammes de poudre.

Dès lors une étude sur monocristal apparaît seule comme pouvant conduire à la détermination de la structure. En conséquence nous avons fait porter nos efforts sur la préparation de monocristaux de taille suffisante.

II - PREPARATION DE MONOCRISTAUX PAR UNE METHODE DE "TRANSPORT".

Les séléniohalogénures se décomposent sous vide avant fusion ou sublimation (chapitre III) il nous était impossible d'obtenir des monocristaux par recristallisation après fusion ou par sublimation lente. Ils sont par ailleurs insolubles dans les solvants organiques et minéraux courants dont un grand nombre ont été essayés en vain.

Nous avons alors eu recours à la méthode de transport très récemment développée par H. SCHAFER (25). Une réaction de transport se caractérise par le fait qu'un solide peut réagir avec un gaz pour former exclusivement une phase gazeuse, laquelle en retour subit la réaction inverse à un endroit différent du tube réactionnel où règne une température plus basse.



Le solide A a été «transporté» de l'extrémité chaude de température t_1 à l'extrémité moins chaude de température t_2 .

Nous avons réalisé des expériences dans de longs tubes scellés en pyrex en établissant un gradient de température entre les extrémités, les tubes étant préalablement garnis d'un mélange de séléniohalogénure AlSeX et de l'halogénure AlX₃ correspondant. Dans tous les cas on part de faibles quantités de séléniohalogénure et d'un excès d'halogénure. D'excellents résultats ont été obtenus de cette façon. L'extrémité froide des tubes réactionnels présente un enchevêtrement de fines aiguilles de séléniohalogénure. Dans le cas de AlSeBr certaines aiguilles atteignaient 15 mm de longueur. Une précaution essentielle est d'utiliser un tube scellé de gros diamètre (30 mm) pour permettre une bonne circulation des gaz (6)

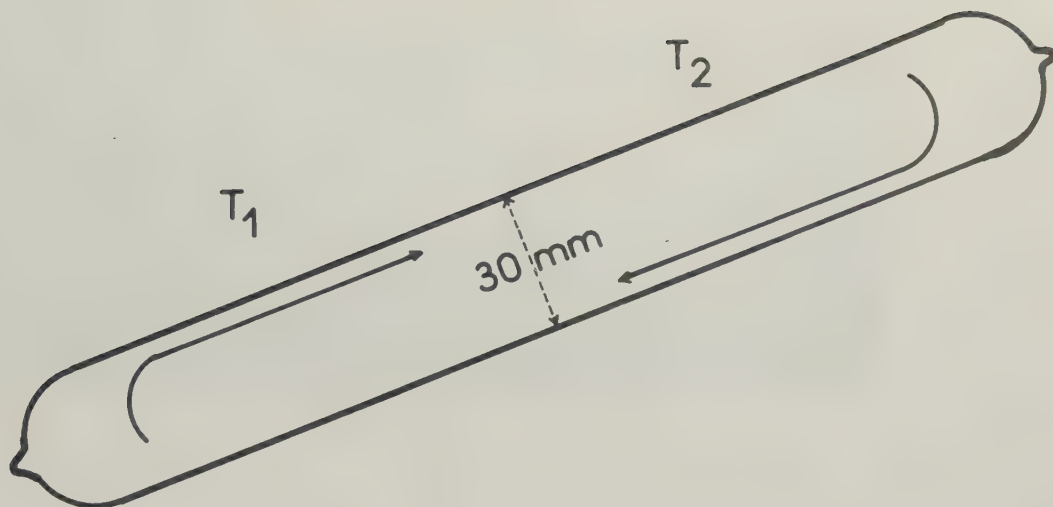


Figure 6

Par ailleurs, la longueur des tubes scellés utilisés était de l'ordre de 25 cm. Suivant le dérivé halogéné utilisé nous avons réalisé les gradients de température définis par les valeurs extrêmes T_1 et T_2 suivantes :

	T_1 °C	T_2 °C
AlSeCl	380	320
AlSeBr	350	300
AlSeI	350	300

Le transport du séléniohalogénure de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide implique la formation d'une phase gazeuse intermédiaire sous pression de l'halogénure AlX_3 . Cette phase se décompose dans la partie froide en restituant le dérivé séléniohalogéné AlSeX.

La figure (7) représente des monocristaux de AlSeBr sous l'aspect de fines aiguilles translucides enchevêtrées.

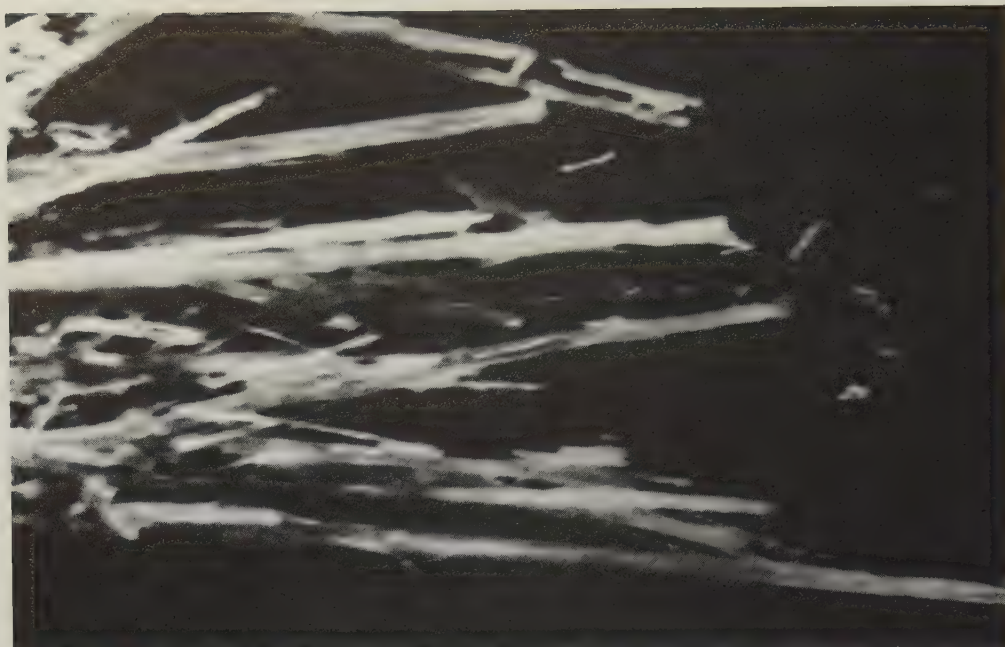


Figure 7

III - ETUDE DES MONOCRISTAUX PAR LES METHODES DE LAUE, BRAGG ET DE LA CHAMBRE DE PRECESSION.

Les aiguilles translucides de séléniohalogénures introduites dans des tubes de Lindeman dont les extrémités ont été scellées, ont été étudiées selon les méthodes de Laue, Bragg et de la chambre de précession.

La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Laue par transmission. Les diagrammes permettent de reconnaître un plan de symétrie ce qui caractérise un réseau monoclinique. Un cliché de cristal tournant autour de l'axe de croissance a fourni ensuite le paramètre b correspondant. Des diagrammes effectués à la chambre de précession de Buerger permettent alors une détermination complète des paramètres de la maille élémentaire. Après affinage par indexation des spectres de poudre les valeurs des paramètres a , b , c et de l'angle sont regroupées dans le tableau suivant :

AlSeX	a	A°	b	A°	c	A°	β°
AlSeCl	$16,33 \pm 0,01$		$12,87 \pm 0,01$		$18,172 \pm 0,006$		$94.00 \pm 15'$
AlSeBr	$16,97 \pm 0,01$		$12,87 \pm 0,01$		$18,731 \pm 0,006$		$94.00 \pm 15'$
AlSeI	$18,11 \pm 0,01$		$12,87 \pm 0,01$		$19,973 \pm 0,006$		$94.00 \pm 15'$

Tableau II

AlSeCl			
h k l	$d_{\text{\AA}}^{\circ}$ cal.	$d_{\text{\AA}}^{\circ}$ mes.	l
2 0 0	8,16	8,16	F
1 0 2	7,71	7,72	f
1 1 2	6,61	6,61	ttf
1 2 1	5,64	5,64	ttf
$\overline{3}$ 0 2	4,81	4,80	tf
0 0 4	4,54	4,54	f
4 0 0	4,07	4,07	f
2 0 4	3,85	3,85	tf
$\overline{3}$ 3 1	3,33	3,35	f
$\overline{4}$ 0 4	3,15	3,16	f
0 0 6	3,02	3,02	f
4 0 4	2,89	2,89	ttf
6 0 0	2,72	2,72	M
5 0 4	2,56	2,56	tf
$\overline{6}$ 0 4	2,400	2,396	tf
$\overline{6}$ 0 6	2,080	2,076	ttf
0 0 10	1,817	1,815	tf

Tableau III

AlSeI			
h k l	$d_{\text{\AA}}^{\circ}$ cal.	$d_{\text{\AA}}^{\circ}$ mes.	l
2 0 0	9,05	9,05	F
1 0 2	8,41	8,40	tf
1 2 1	5,76	5,76	tf
$\overline{3}$ 0 2	5,35	5,38	tf
0 0 4	4,99	4,99	f
0 1 4	4,65	4,64	tf
0 3 2	3,92	3,92	tf
2 3 2	3,63	3,64	f
2 3 1	3,45	3,45	f
$\overline{4}$ 0 4	3,45		
0 0 6	3,32	3,32	f
4 0 4	3,24	3,23	M
6 0 0	3,01	2,99	f
5 0 4	2,81	2,81	ttf
$\overline{6}$ 0 4	2,68	2,70	tf
4 0 6	2,59	2,59	tf
0 0 8	2,495	2,495	tf
8 0 4	2,018	2,020	ttf

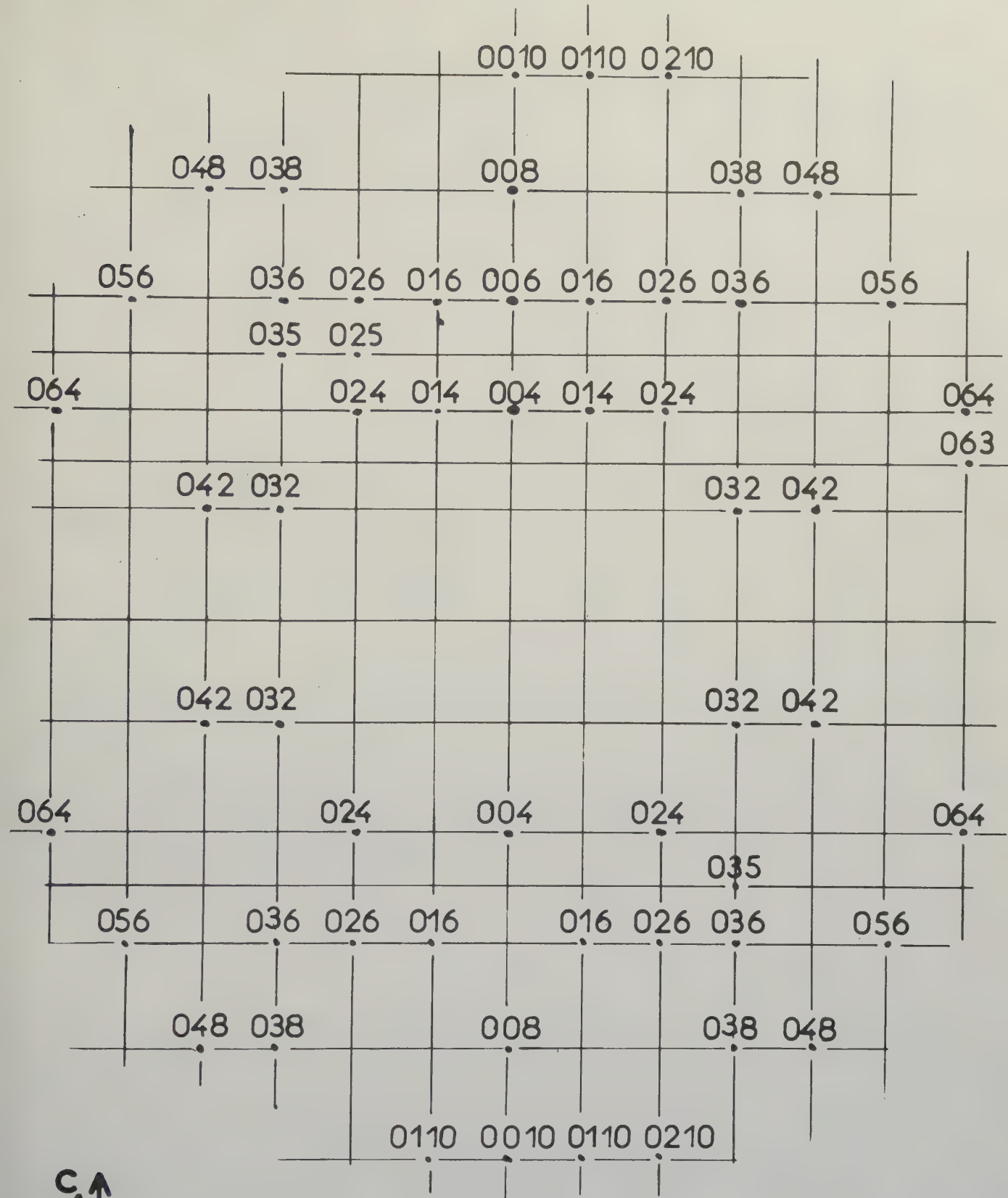
Tableau IV

AlSeBr			
h k l	d_A cal.	d_A mes.	l
2 0 0	8,47	8,47	F
1 0 2	7,96	7,97	tf
1 2 1	5,69	5,67	tf
$\overline{3}$ 0 2	4,99	5,00	f
0 0 4	4,68	4,68	M
0 1 4	4,40	4,41	tf
4 0 0	4,24	4,23	tf
2 0 4	3,98	3,98	tf
0 3 2	3,89	3,89	tf
3 3 1	3,42	3,42	tf
$\overline{4}$ 0 4	3,25	3,26	f
0 0 6	3,11	3,11	F
4 0 4	3,03	3,03	tf
5 2 2	2,92	2,92	f
6 0 0	2,82	2,82	M
5 0 4	2,66	2,66	tf
$\overline{6}$ 0 4	2,498	2,500	tf
$\overline{4}$ 0 7	2,396	2,400	tf
0 0 8	2,339	2,340	tf
5 0 6	2,220	2,220	ttf
$\overline{6}$ 0 6	2,171	2,170	tf
6 4 0	2,120	2,118	tf
8 0 4	1,983	1,988	f
0 0 10	1,873	1,873	M
$\overline{8}$ 0 6	1,819	1,813	tf
4 0 9	1,818		
6 0 9	1,730	1,730	tf

Tableau V

Les indexations des différentes distances réticulaires sont données ci-dessus (tableaux III, IV, V, pages 25 et 26), les indices de Miller attribués résultent de l'indexation des diagrammes de Bragg et de l'étude des spectres de précession selon les plans $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $0kl$, $1kl$ et $2kl$ (fig. 8 et 8 bis, pages 27 et 28). L'attribution a été facilitée par le fait que nous disposions d'un monocristal en forme d'aiguille et que par suite les spectres de Bragg selon l'axe b de croissance ont permis de reconnaître la plupart des réflexions dont les indices étaient donc du type $h0l$.

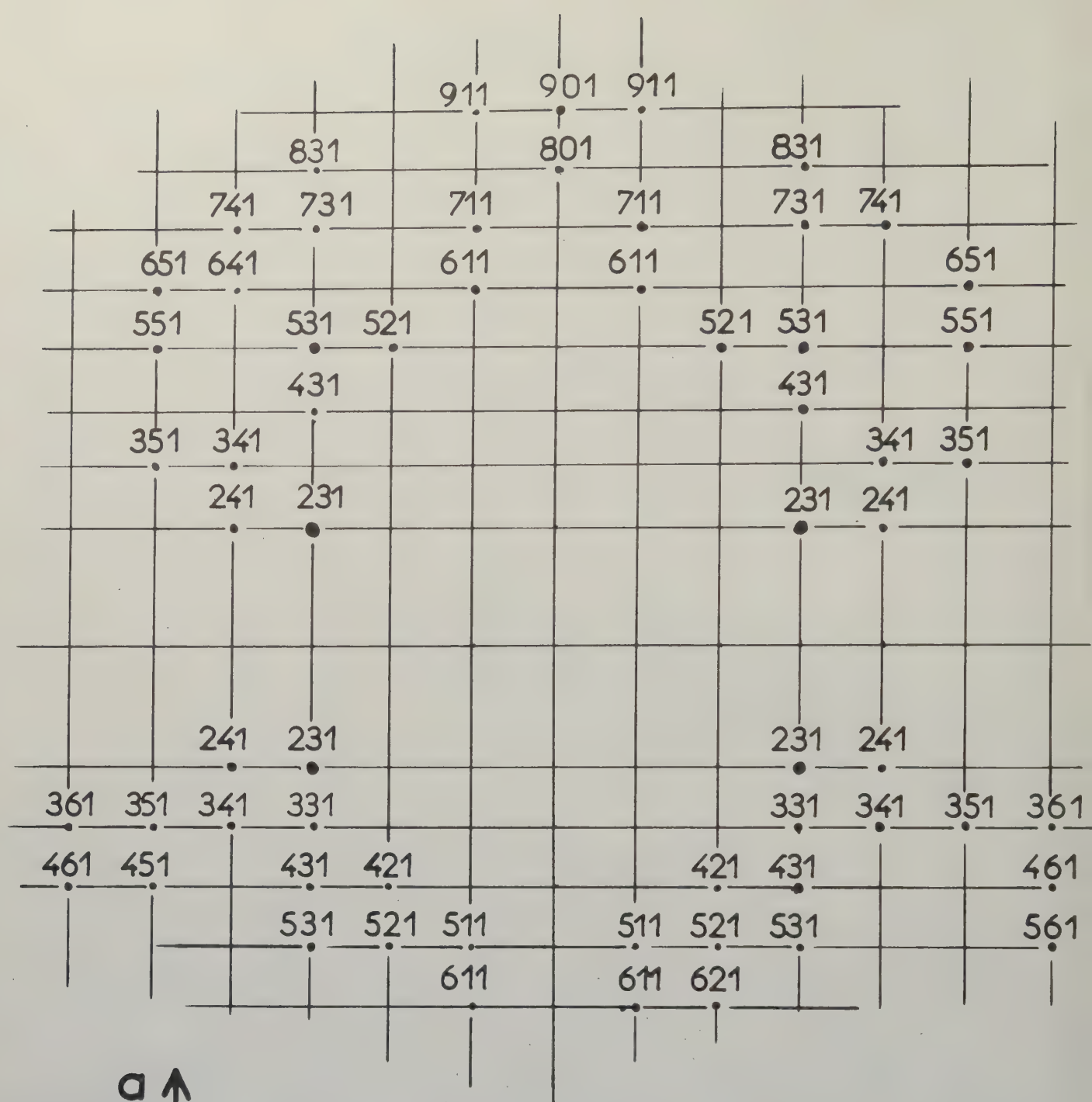
L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches, permet de dégager les règles d'existence suivantes communes aux trois séléniohalogénures : les indices $(h \ k \ l)$ relatifs aux plans $0 \ 0 \ 1$ sont tels que $l = 2n$, mais aucune condition supplémentaire ne peut être retenue. Ces règles correspondent au groupe d'espace $P \ 2_1/m \ (C_{2h}^2)$.



c 7,73Å
 b 12,87Å

plan 0kl

Figure 8



a
 $16,97\text{\AA.}$
 b $12,87\text{\AA.}$

Figure 8 bis

plan hk1

La densité mesurée par la méthode d'Archimède implique 4 motifs par maille. Les valeurs calculées avec cette hypothèse sont en effet en bon accord avec nos mesures. Le tableau VI rassemble les résultats relatifs aux trois dérivés.

	d mes.	d cal.	n
AlSeCl	2,43 $\pm$ 0,01	2,46	4
AlSeBr	2,98 $\pm$ 0,01	3,02	4
AlSeI	3,30 $\pm$ 0,01	3,33	4

Tableau VI

V - CONCLUSION

Les déterminations faites sur monocristaux ont permis de confirmer l'isotypie des séléniohalogénures d'aluminium, isotypie que laissait prévoir l'analogie des spectres Debye-Scherrer des trois dérivés (fig. 9, page 30).

La symétrie du réseau et le groupe d'espace différent interdisent à priori tout rapprochement vis à vis des oxyhalogénures AlOX. Toutefois, la constance du paramètre b pour les trois séléniohalogénures semble pouvoir s'interpréter par la présence dans les trois dérivés de chaînes identiques aluminium-sélénium. Or la structure des oxyhalogénures d'aluminium peut être décrite à partir de couches aluminium-oxygène formées de chaînes Al-O parallèles, séparées par deux couches d'halogène. Les variations observées sur les paramètres a et c lorsqu'on passe de AlSeCl à AlSeBr et à AlSeI correspondent assez bien au remplacement du chlore par le brome ou du brome par l'iode dans deux couches d'halogène.

L'hypothèse d'une certaine continuité structurale entre les familles AlOX et AlSeX pourrait donc trouver quelque justification dans la constance du paramètre b et la présence probable de deux couches halogénées par maille élémentaire. Il est cependant certain que l'augmentation considérable du caractère covalent des liaisons en passant de l'oxygène au sélénium est responsable d'importants changements structuraux, et que la structure des séléniohalogénures doit être très différente de celle des dérivés oxyhalogénés.

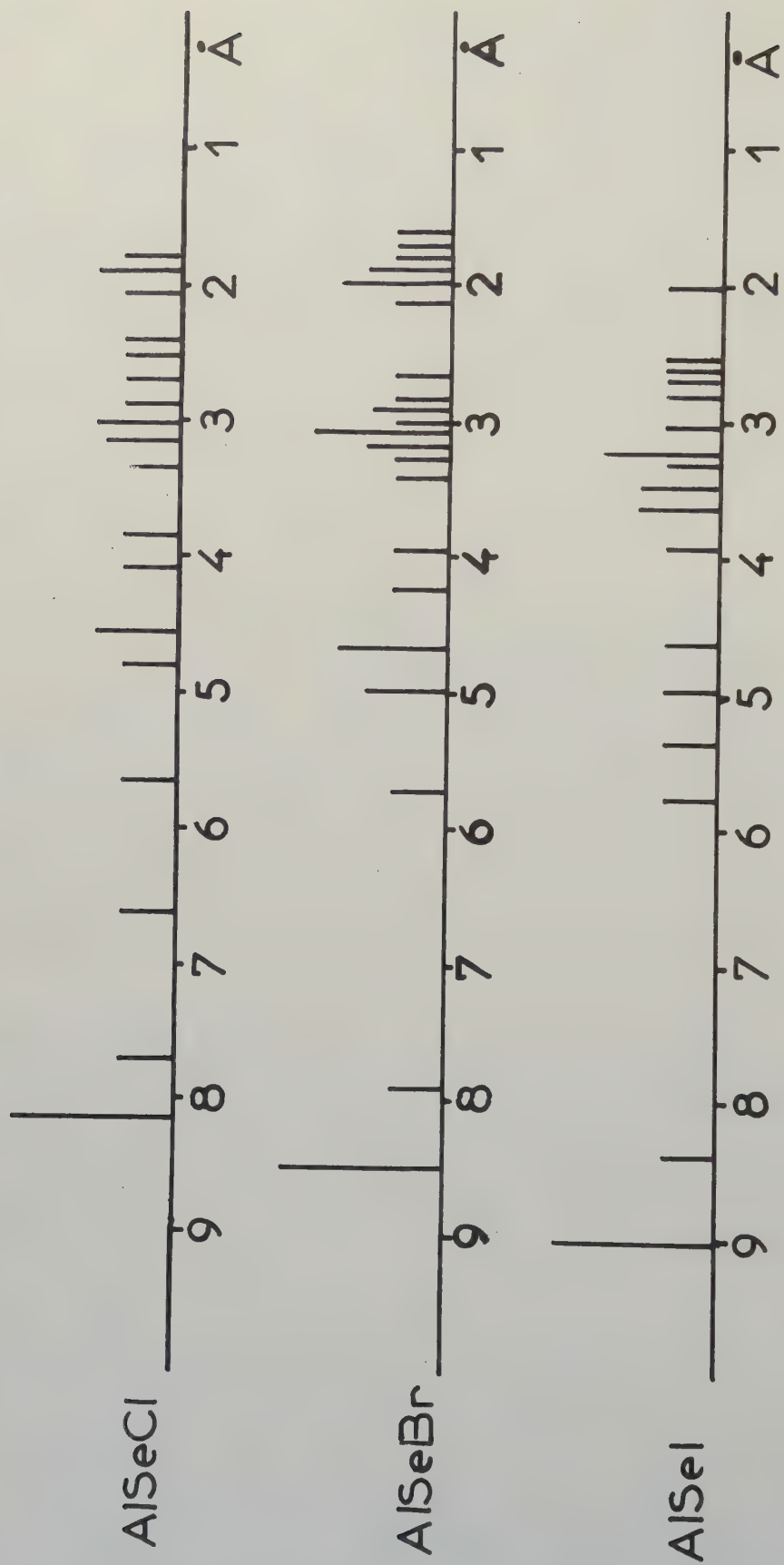


Figure 9

CHAPITRE III

PROPRIETES CHIMIQUES DES SELENIOHALOGENURES D'ALUMINIUM

Les séléniohalogénures d'aluminium se présentent, après broyage, sous la forme d'une poudre blanc grisâtre d'aspect onctueux. Ils sont très hygroscopiques insolubles dans l'éther éthylique, l'alcool absolu, l'acétone, le benzène, le diéthylène glycol-diméthyl éther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le chloroforme, le bromobenzène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone.

Un certain nombre de leurs propriétés chimiques ont été étudiées et comparées à celles des oxyhalogénures et thiohalogénures.

I - ACTION DE L'OXYGENE

Le comportement vis-à-vis de l'oxygène a été étudié en enceinte fermée. L'oxygène est préalablement desséché sur une colonne à anhydride phosphorique. Le séléniochlorure AlSeCl réagit à partir de 180°C . L'action de l'oxygène aboutit à la substitution à la fois de l'halogène et du sélénium. Il se forme de l'alumine γ , du tétrachlorure SeCl_4 et du sélénium.



L'oxydation du sélénium en SeO_2 n'interviendrait qu'à partir de 250°C (26).

Les comportements respectifs du sélénibromure et du sélénioiodure sont analogues à celui de leur homologue chloré. Le début de réaction se situe à 150°C pour AlSeBr et 90°C pour AlSeI . Par conséquent, quel que soit l'halogène ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I), les séléniohalogénures se comportent de façon identique vis-à-vis de l'oxygène. La réaction est toutefois d'autant plus facile que l'halogène devient moins électronégatif et donc plus labile.



Dans les mêmes conditions les thiohalogénures d'aluminium AlSX donnent lieu simultanément à deux réactions distinctes : la première est prépondérante et se caractérise par une substitution de l'oxygène au soufre conduisant à l'oxyhalogénure correspondant :

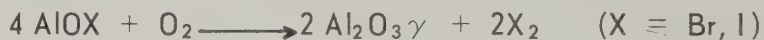


La seconde est analogue à la réaction donnée par les séléniohalogénures :



Dès à présent apparaît une différence essentielle entre séléniohalogénures et thiohalogénures ; c'est l'impossibilité de remonter à l'oxyhalogénure dans le cas des séléniohalogénures alors que les thiohalogénures se prêtent, au contraire, à une telle réaction. Dans AlSeX on ne peut substituer l'oxygène au sélénium sans rompre en même temps la liaison aluminium-halogène, alors que dans AlSX la formation d'alumine par substitution simultanée de l'oxygène au soufre et à l'halogène, apparaît seulement comme une réaction parasite accompagnant dans une faible proportion la réaction prédominante de formation de l'oxyhalogénure.

Rappelons que l'oxychlorure d'aluminium ne réagit pas avec l'oxygène dans toute l'étendue de son domaine de stabilité. AlOBr et AlOI conduisent à l'alumine γ avec libération d'halogène respectivement à 150°C et 80°C.



Nous avons tenté de faire réagir le soufre sur les séléniohalogénures d'aluminium. Les essais effectués dans différents domaines de température, et jusqu'aux seuils de décomposition thermique montrent que le soufre est inactif dans tous les cas.

II - ACTION DU CHLORE

Sous pression d'une atmosphère, le chlore réagit sur les séléniohalogénures d'aluminium dès la température ordinaire. Le séléniohalogénure est détruit. Il se forme du chlorure d'aluminium et du tétrachlorure de sélénium avec libération d'halogène.

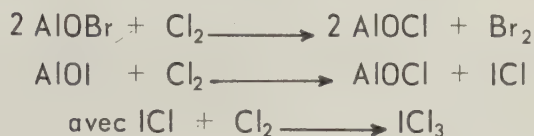


Dans le cas du sélénioiodure, l'iode libéré se combine secondairement au chlore pour donner le trichlorure ICl_3 .

Le séléniohalogénure est placé dans une nacelle d'alumine et soumis en enceinte fermée à l'action du chlore sec. Ce gaz est desséché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré, puis passage selon le procédé Hackspill (27) sur une première colonne contenant de la paille de fer, puis une seconde pourvue d'anhydride phosphorique. Le chlore est introduit à la température ordinaire après établissement

du vide dans l'appareil (fig. 10, page 34).

Les séléniohalogénures d'aluminium se rapprochent ici des thiohalogénures. Pas plus que le thiobromure ou le thioiodure, le sélénibromure ou le sélénioiodure ne se prêtent à une substitution halogénée du type observé pour AlOBr et AlOI :



La liaison aluminium-sélénium est beaucoup moins stable que la liaison aluminium-oxygène.

Il n'est d'ailleurs pas plus possible de passer de AlSeI à AlSeBr par action du brome sur AlSeI que d'obtenir AlSeCl par action du chlore sur AlSeBr ou AlSeI . Les réactions sont en tout point semblables.

L'iode est sans action sur les séléniohalogénures d'aluminium jusqu'à leur seuil de décomposition thermique, AlSeI est d'ailleurs obtenu sous pression d'iode.

III - ACTION DE LA VAPEUR D'EAU

Les séléniohalogénures d'aluminium sont extrêmement hygroscopiques. En présence de vapeur d'eau ils s'hydrolysent instantanément selon :



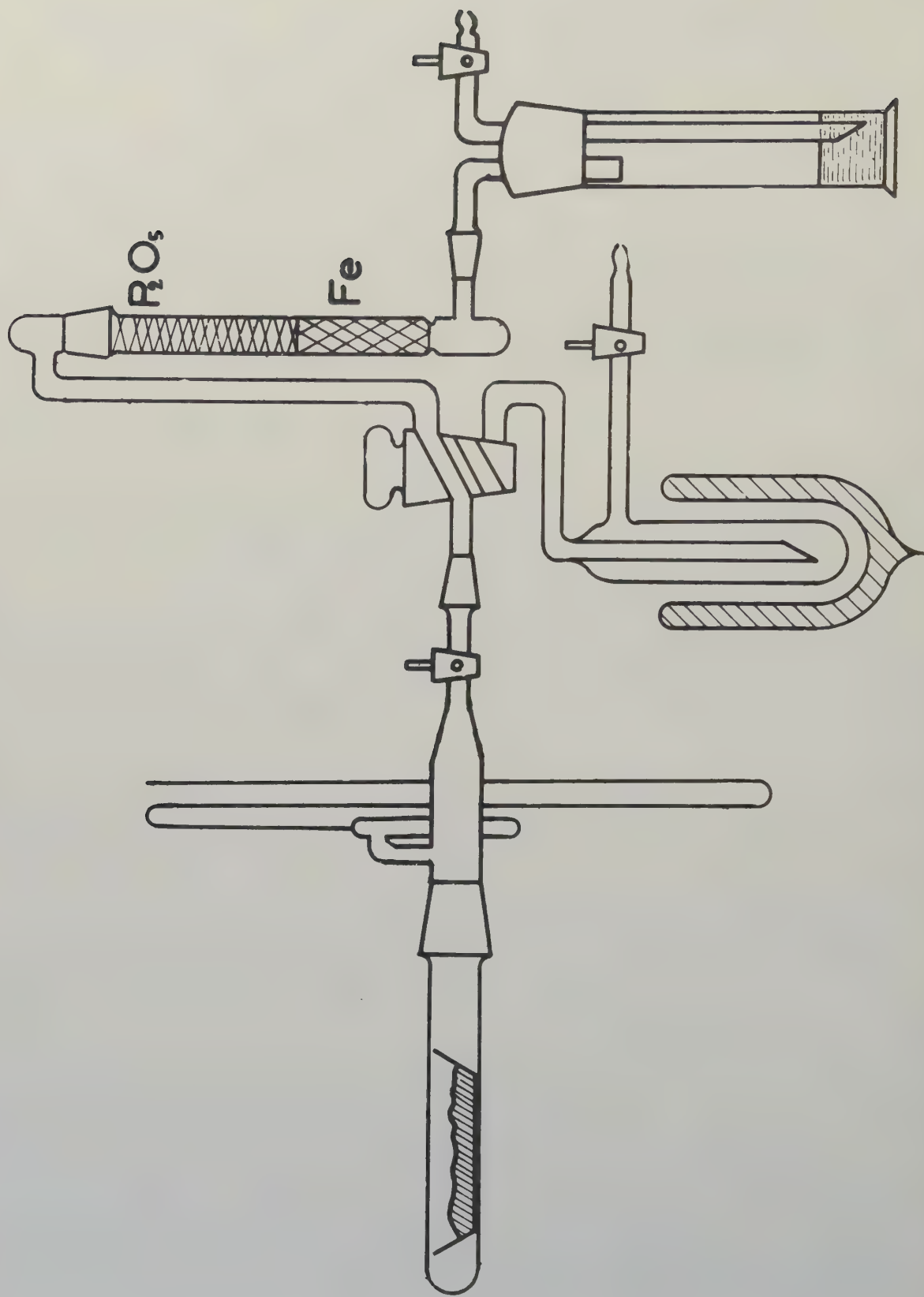
Nous avons fait des tentatives d'hydrolyse ménagée en tube laboratoire. Quelles qu'aient été les précautions prises, il n'a pas été possible de réaliser une hydrolyse ménagée conduisant à un oxyhalogénure par une réaction analogue à celle à laquelle se prêtent les thiohalogénures dans les mêmes conditions :



L'hydrogène sélénié produit dans nos expériences est recueilli dans un piège refroidi à -70°C ; il est partiellement dissocié en sélénium et hydrogène à la température ordinaire.

L'hydrolyse des séléniohalogénures d'aluminium confirme l'action de l'oxygène. Il n'est pas possible en partant de AlSeX de remonter à AlOX ni par action de l'oxygène ni par hydrolyse ménagée.

Figure 10



IV - STABILITE THERMIQUE

Les séléniohalogénures d'aluminium sont nettement moins stables que les oxyhalogénures correspondants. Leur stabilité thermique est comparable à celle des thiohalogénures.

La dégradation thermique des séléniohalogénures, étudiée sous vide, se fait avec départ d'halogénure et formation de séléniure Al_2Se_3 selon une réaction inverse du processus de préparation :



AlSeCl est le plus stable des trois séléniohalogénures, il se dissocie à 380°C , la décomposition est rapide, elle est terminée en 24 heures à cette température. La dégradation de AlSeBr débute dès 340°C mais elle est plus lente et n'est totale qu'au bout de trois jours dans ces conditions. Enfin, AlSeI se décompose à 280°C et la dissociation demande dix jours pour être complète à cette température.

Pour les trois séléniohalogénures tout au long de la dégradation la perte de poids est continue. Les diagrammes Debye-Scherrer effectués sur des prélèvements réalisés en cours de pyrolyse n'indiquent jamais l'apparition d'une phase nouvelle. On aboutit directement au séléniure Al_2Se_3 dont les raies, présentes dans les spectres dès le début de la dégradation, se renforcent progressivement à mesure que celles du séléniohalogénure de départ disparaissent.

Dans les mêmes conditions, l'oxybromure AlOBr et l'oxyiodure AlOI conduisaient successivement à de nouveaux types d'oxyhalogénures de formules $\text{M}_3\text{O}_4\text{X}$ et $\text{M}_5\text{O}_7\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Les mêmes phases viennent d'ailleurs d'être observées récemment dans le cas des Terres Rares (28).

V - COMPARAISON AVEC OXYHALOGENURES ET THIOHALOGENURES

Une étude comparative des comportements chimiques respectifs des trois classes de composés oxy-thio et séléniohalogénés fait ressortir la grande similitude existant entre thiohalogénures et séléniohalogénures : stabilité thermique comparable, propriétés chimiques voisines.

Les oxyhalogénures sont au contraire nettement plus stables. AlOCl n'est pas attaqué par l'oxygène et le chlore. Des substitutions halogénées sont possibles permettant le passage de AlOI à AlOBr et AlOCl . Par dégradation thermique AlOBr et AlOI conduisent à de nouveaux types d'oxyhalogénures.

Les thiohalogénures et séléniohalogénures ont une stabilité thermique assez faible et comparable pour le même type d'halogène. Ils ne se prêtent pas à des substitutions halogénées et ne mènent pas à d'autres types de thio- ou séléniohalogénures.

Toutefois, l'édifice séléniohalogéné est moins stable que l'édifice thiohalogéné. Il est impossible de passer à l'oxyhalogénure par action de l'oxygène ou par hydrolyse ménagée.

DEUXIEME PARTIE

LES TELLUROHALOGENURES D'ALUMINIUM

CHAPITRE I

PREPARATION DES TELLUROHALOGENURES D'ALUMINIUM

Le succès des modes de préparation utilisés pour les séléniohalogénures nous a conduit à envisager des méthodes analogues pour l'obtention de tellurohalogénures. La transposition aux dérivés tellurés de ces procédés de préparation implique en premier lieu l'étude des différents systèmes $AlX_3 - Al_2Te_3$. Or, le tellure d'aluminium Al_2Te_3 est extrêmement oxydable et les procédés classiques ne conduisent pas à un produit de pureté satisfaisante, en vue de nos expériences. Toute trace d'alumine risquant de conduire à un oxyhalogénure est à éviter. Ceci nous a amenés à perfectionner le procédé de préparation du tellure afin d'obtenir un produit de grande pureté.

I - MISE AU POINT D'UN PROCEDE D'OBTENTION DU TELLURE Al_2Te_3 TRES PUR.

Le tellure d'aluminium est obtenu par synthèse directe sur la base du procédé décrit par Mirgalovskaya (29), procédé auquel nous avons apporté certaines modifications. La préparation demande huit heures. On part des proportions stoechiométriques. Mirgalovskaya préconise d'utiliser de l'aluminium et du tellure en poudre finement mélangés et disposés dans une nacelle réfractaire. La nacelle est placée dans un tube Pythagoras et chauffée sous courant d'argon.

Il est nécessaire d'employer de l'argon, l'azote conduisant à une nitruration au moins partielle dans les mêmes conditions. La température est élevée jusqu'à $1\ 000^\circ C$.

La figure 11 (page 40) représente l'appareillage utilisé.

A ce procédé décrit par Mirgalovskaya nous avons apporté un certain nombre de perfectionnements. Il nous fallait, en effet, un tellure très pur, absolument exempt d'alumine, sinon l'action des halogénures d'aluminium sur l'alumine nous donnerait des oxyhalogénures $AlOX$ dont les spectres X seraient très gênants pour l'identifi-

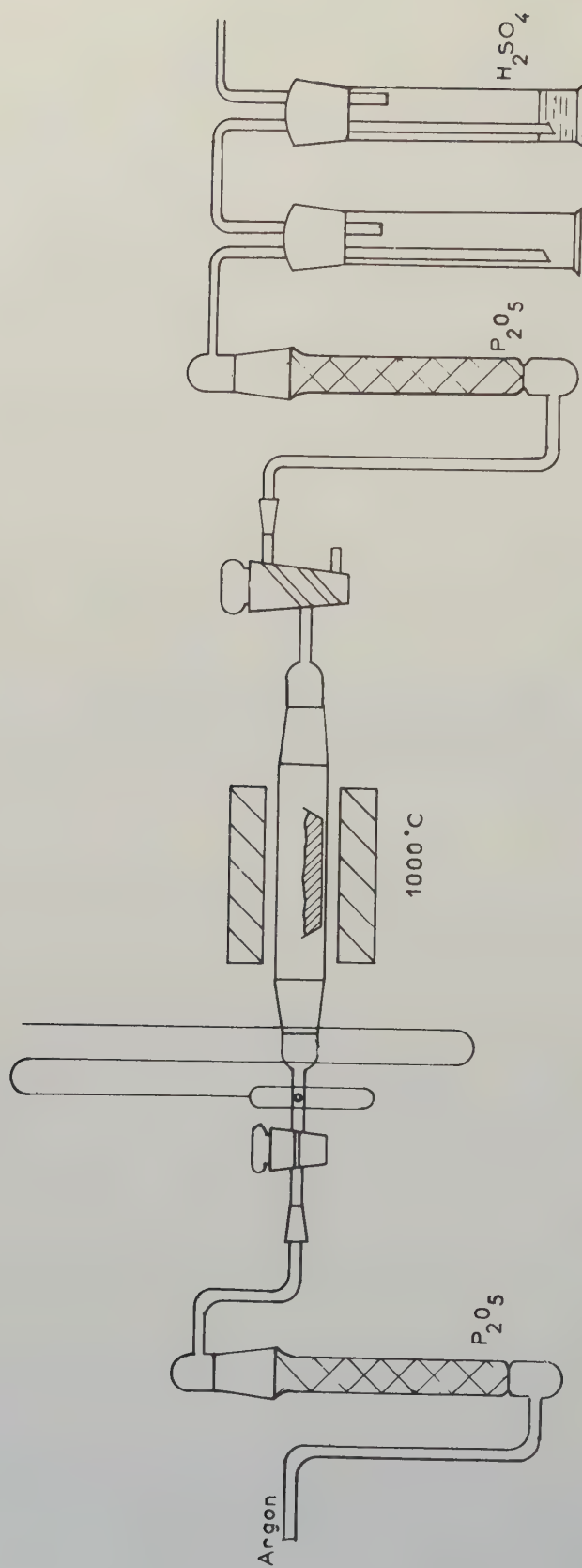


Figure 11

cation de phases tellurohalogénées. Pour obtenir un tellure très pur, trois conditions essentielles doivent être réalisées.

1 - partir d'un lingot d'aluminium et non de poudre d'aluminium ; le lingot est toujours plus pur que la poudre et surtout il est moins entamé par une oxydation superficielle.

2 - utiliser une nacelle en graphite et non en silico-alumineux. De cette façon les moindres traces d'oxygène ou d'humidité sont instantanément éliminées par réaction avec la nacelle. L'oxygène donne CO_2 puis le monoxyde CO , cependant que la vapeur d'eau est réduite.

Nous avons préparé nous-mêmes nos nacelles en les creusant dans une barre de graphite nucléaire très pur.

3 - une montée en température extrêmement lente est obligatoire si l'on veut éviter le départ de tellure et avoir une réaction complète.

II - PREPARATION D'UN TELLUROCHLORURE ET D'UN TELLUROBROMURE D'ALUMINIUM.

L'action en tube scellé du chlorure d'aluminium sur le tellure Al_2Te_3 a été suivie de façon systématique en fonction de la température et pour différentes compositions de départ.

On constate que dès 300°C une réaction se produit. En effet, les diagrammes X comportent alors de nombreuses raies nouvelles aux côtés des spectres de AlBr_3 et du tellure de départ.

En opérant avec un gros excès de chlorure d'aluminium (3AlCl_3 pour 1 Al_2Te_3), l'attaque du tellure est totale à 350°C . L'élimination de l'excès d'halogénure par sublimation sous vide à 200°C ne laisse alors subsister qu'une phase nouvelle dont les seules raies apparaissent sur les spectres Debye-Scherrer. Les raies du tellure et du chlorure de départ ont totalement disparu.

Le produit nouveau, qui se présente après broyage sous l'aspect d'une poudre grisâtre onctueuse est soumis à l'analyse chimique. Il est extrêmement hygroscopique et oxydable et toute manipulation doit se faire en boîte sèche, en atmosphère rigoureusement anhydre.

Les dosages effectués selon les méthodes décrites plus loin ont donné les résultats suivants :

- Aluminium	14,50 %
- Tellure	67,80 %
- Chlore	17,90 %
%	= 100,20

Les rapports atomiques qui sont alors : $\frac{\text{Al}}{\text{Te}} = 1,01$; $\frac{\text{Al}}{\text{Cl}} = 1,06$; $\frac{\text{Te}}{\text{Cl}} = 1,05$, correspondent à un tellurochlorure d'aluminium. Celui-ci est d'ailleurs obtenu très pur puisque les pourcentages théoriques (Al % = 14,10 ; Cl % = 18,65 ; Te % = 67,25) sont très proches de nos résultats expérimentaux.

La préparation du tellurobromure d'aluminium est en tous points semblable à la précédente. AlBr_3 est volatil au-delà de 260°C . Une réaction intervient dès 300°C dans des tubes scellés contenant un excès de bromure d'aluminium par rapport au tellure Al_2Te_3 . A 350°C , le tellure a totalement réagi. On dose alors le produit résiduel après élimination de l'excès de bromure par sublimation sous vide à 260°C .

Nous avons trouvé :

- Aluminium	11,70 %
- Tellure	54,60 %
- Brome	34,00 %
%	= 100,30

Ceci conduit aux rapports atomiques :

$$\frac{\text{Al}}{\text{Te}} = 1,01 \quad \frac{\text{Al}}{\text{Br}} = 1,02 \quad \frac{\text{Te}}{\text{Br}} = 1,01$$

Ces résultats confirment l'obtention d'un tellurobromure d'aluminium AlTeBr . Les pourcentages théoriques dans AlTeBr (Al % = 11,50 ; Te % = 54,42 ; Br % = 34,08) montrent un excellent accord avec nos résultats expérimentaux.

L'action d'un excès de chlorure ou de bromure d'aluminium sur le tellure Al_2Te_3 à 350°C en tube scellé conduit donc à un tellurohalogénure selon la réaction :



alors que la réaction est totale pour le tellurochlorure en trois jours à 350°C , elle demande une semaine pour le dérivé bromé à la même température.

IV - PREPARATION D'UN TELLUROIODURE D'ALUMINIUM

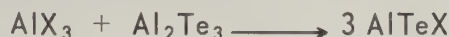
Le telluroiodure est obtenu de la même façon que le sélénioiodure par action directe d'un mélange d'aluminium et d'iode sur le tellure Al_2Te_3 . L'iodure AlI_3 formé d'abord dans le tube réagit ensuite sur le tellure. La réaction débute vers 320°C . A 350°C , si les quantités d'iode et d'aluminium ont été calculées de façon à obtenir un large excès d'iodure d'aluminium par rapport au tellure employé (3 AlI_3 pour 1 Al_2Te_3), l'attaque du tellure est totale. L'excès d'iodure est enlevé par sublimation sous vide à 240°C pendant vingt quatre heures.

L'analyse du produit résiduel, lequel présente un spectre X original, à donné les résultats suivants que nous comparons aux valeurs théoriques correspondant à la formule AlTeI :

- Al %	théorique	9,80
	expérimental	10,00
- Te %	théorique	45,30
	expérimental	46,05
- I %	théorique	44,90
	expérimental	44,20

Les rapports atomiques sont alors : $\frac{\text{Al}}{\text{Te}} = 1,03$; $\frac{\text{Al}}{\text{I}} = 1,1$; $\frac{\text{Te}}{\text{I}} = 1,03$.

La même équation traduit donc à la même température la préparation des trois tellurohalogénures AlTeX (X = Cl, Br, I).



Seuls changent les détails opératoires et les temps de réaction. L'obtention d'un telluroiodure pur exige de prolonger les expériences pendant deux semaines. Il suffisait de 3 jours pour AlTeCl et de une semaine pour AlTeBr.

IV - MISE EN ŒUVRE D'AUTRES MODES D'OBTENTION DES TELLUROHALOGÉNURES D'ALUMINIUM.

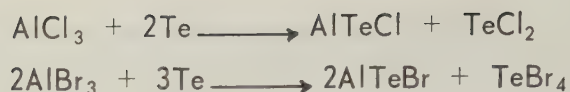
Notre étude des séléniohalogénures d'aluminium nous a montré que ces dérivés se formaient dans diverses circonstances et notamment par action du sélénium ou de sélénures métalliques sur les halogénures d'aluminium. Nous avons repris ces expériences en les transposant au tellure et à divers tellures métalliques.

1° - Action du tellure sur les halogénures d'aluminium

Les systèmes Te - AlX₃ (X = Cl, Br, I) ont été étudiés en tubes scellés à des températures progressivement croissantes et pour diverses proportions des constituants du mélange.

Une réaction a lieu dans le cas du chlorure d'aluminium et dans celui du bromure. L'iodure AlI₃ et le tellure ne réagissent pas.

L'interaction Te - AlCl₃ ou Te - AlBr₃ conduit aux tellurohalogénures AlTeCl et AlTeBr avec formation simultanée de TeCl₂ ou de TeBr₄. Les réactions effectuées à 350° C dans les deux cas sont les suivantes :



Le rendement est faible, il est de l'ordre de 20 % pour le dérivé chloré et de 15% pour le dérivé bromé. Par ailleurs, AlTeCl se décomposant sous vide à 400°C, AlTeBr dès 350°C (chapitre III) et le tellure ne se sublimant qu'au delà de 400°C, il est impossible de séparer les tellurohalogénures formés du tellure n'ayant pas réagit.

2° - Action des halogénures d'aluminium sur divers tellures

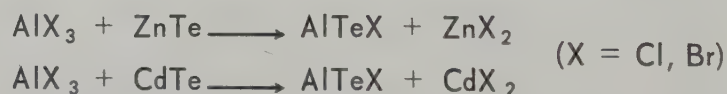
Le choix des tellures utilisables s'est avéré relativement restreint en raison de la grande oxydabilité de la plupart d'entre eux et des difficultés considérables attachées à leur manipulation. C'est ainsi que nous avons préparé des tellures alcalins par action du tellure sur une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide. Mais l'extraction du produit obtenu n'a jamais pu se faire de telle façon que l'on ait la certitude absolue d'avoir uniquement le tellure M_2Te absolument exempt de toute trace d'oxyde.

En effet, les tellures alcalins s'oxydent spontanément au moindre contact avec l'atmosphère :



Par ailleurs, nous étions encore limités dans notre choix de tellures par le fait que beaucoup de tellures métalliques dissolvent du tellure. La formation dans ces circonstances du tellurohalogénure pourrait correspondre à l'action de AlX_3 sur le tellure et ne saurait être attribué en toute certitude à une action entre l'halogénure d'aluminium et le tellure métallique.

Parmi les tellures, ceux de zinc et de cadmium conduisent aux meilleurs résultats. L'action en tube scellé d'un excès de chlorure AlCl_3 à 400°C ou de bromure AlBr_3 à 350°C, permet l'obtention du tellurochlorure ou du tellurobromure selon les réactions homologues :



Le rendement est faible, il est du même ordre que celui obtenu pour les séléniohalogénures dans les mêmes conditions (20 % pour AlTeCl et 15 % pour AlTeBr).

Pas plus que dans le cas précédent de l'action de AlCl_3 ou de AlBr_3 sur le tellure, ces réactions ne permettent l'obtention d'un tellurohalogénure pur. AlCl_3 ou AlBr_3 en excès sont éliminés par sublimation sous vide, les halogénures ZnX_2 et CdX_2 formés sont séparés par dissolution dans l'éther diéthylique, l'alcool éthylique ou l'acétone, mais il reste toujours une large proportion de tellure de zinc ou de cadmium non attaqué.

Le telluroiodure d'aluminium ne peut être obtenu selon des réactions analogues aux précédentes.

V - PROCÉDES DE DOSAGE

Les tellurohalogénures sont mis en solution nitrique dans les mêmes conditions que leurs homologues séléniés.

L'aluminium et les halogènes sont alors dosés selon les procédés rapportés dans la première partie.

Le dosage du tellure est par contre difficile et demande beaucoup de soins. Il n'y a guère de méthode générale applicable à tous les cas de dosage du tellure. Dans notre cas, nous avons adopté la méthode d'Anil (30) à base de SO_2 et d'hydrazine et la méthode de Bruxl et Maxymovicz (31) à base de sulfure de sodium. Cette dernière méthode, d'un emploi plus facile, et conduisant à de bons résultats est celle que nous avons finalement adoptée.

Le principe est le suivant : le tellure pris en solution ammoniacale est traité par un excès d'une solution de sulfure de sodium. Il se forme alors un sulfotellurure de sodium Na_2TeS_4 . Ce sulfotellurure additionné de sulfite de sodium conduit alors à une précipitation quantitative de tellure élémentaire.



Pour faire notre dosage, nous partons du filtrat obtenu dans le dosage de l'aluminium par séparation de l'hydroxyde. Le tellure s'y trouve en solution ammoniacale.

Pour ne pas diluer outre mesure cette solution, nous ajoutons du sulfure puis du sulfite de sodium cristallisés. Après filtration, lavage au sulfure de carbone pour entraîner toute trace de sulfure, rinçage à l'alcool, le précipité de tellure est séché à l'étuve à 110°C et pesé. Nous obtenons directement le poids de tellure dans la prise d'essai.

Les dosages d'aluminium et de tellure sont en général en léger excès. Ceci pourrait s'expliquer comme une attaque incomplète du tellurure Al_2Te_3 mais doit plutôt s'interpréter comme la conséquence d'une très légère hydrolyse, inévitable lors des manipulations des préparations.

VI - ESSAIS DE PREPARATION D'UN TELLUROFLUORURE D'ALUMINIUM.

Aucun tellurofluorure MTeF n'est connu à ce jour. Les essais effectués par Hahn (16) pour transposer à l'obtention du dérivé telluré les procédés qui lui permirent l'obtention de InSF et InSeF se soldèrent par un échec.

L'insuccès de nos tentatives de préparation d'un séléniofluorure d'aluminium par des méthodes analogues à celles mises en œuvre pour InSeF rendait d'autant plus improbable l'obtention de AlTeF par les mêmes procédés que InTeF lui-même, ainsi que nous venons de le voir, n'a pu être préparé.

Nous avons cependant étudié le comportement de mélanges AlF_3 - Al_2Te_3 réalisés en diverses proportions et portés jusqu'à 1000°C en tube d'acier inoxydable. Nous n'avons jamais constaté la formation d'une phase nouvelle. Au-delà de 1000°C AlF_3 attaque l'acier inoxydable et cette température constitue donc une limite supérieure. L'emploi de fluoaluminate d'ammonium, conduisant à 700°C à du fluorure AlF_3 naissant, n'a pas donné de meilleur résultat. Il en a été de même des essais tentés à partir du tellure et de AlF_3 .

Il nous semble que AlSeF et AlTeF ne peuvent guère résulter que de l'action du gaz fluorhydrique HF sur AlSeCl et AlTeCl respectivement. Un appareillage en platine est alors nécessaire.

VII - CONCLUSION

La préparation des tellurohalogénures d'aluminium met en relief une étroite similitude avec les séléniohalogénures. Dans les deux cas des produits très purs résultent de l'attaque en tube scellé soit du sélénure, soit du tellure par un excès d'halogénure AlX_3 . L'interaction entre l'halogénure d'aluminium d'une part, le tellure ou le tellure métallique d'autre part, ne conduit au tellurohalogénure que dans le cas du dérivé chloré et du dérivé bromé, les rendements sont mauvais et il est impossible d'isoler un produit pur.

Si l'on considère désormais les quatre familles AlOX, AlSX, AlSeX, AlTeX, les modes d'obtention permettent dès à présent de distinguer les oxyhalogénures de l'ensemble homogène formé par les thio- sélénio et tellurohalogénures. Les raisons invoquées au chapitre I pour tenter d'expliquer l'analogie entre thiohalogénures et séléniohalogénures nous semblent conserver leur valeur pour justifier la similitude des modes d'obtention des trois familles AlSX, AlSeX, AlTeX.

Il convient également de rappeler qu'il a été impossible d'obtenir un oxyiodure AlOI pur. Ceci s'explique par le fait que la préparation des oxyhalogénures est basée sur l'action des halogénures AlX_3 sur l'anhydride arsénieux As_2O_3 , ceci en raison de la très faible réactivité de l'alumine :



Or, dans le cas de l'oxyiodure, AlI_3 est obtenu par interaction de l'aluminium et de l'iode directement dans le tube réactionnel. Une très faible quantité d'aluminium réduit l'oxyde As_2O_3 et donne de l'alumine. Les meilleures préparations d'oxyiodure correspondaient à 90 % AlOI et 10 % Al_2O_3 .

Le sulfure, le sélénure et le tellure d'aluminium, beaucoup plus réactifs que l'alumine ont permis de réaliser une réaction directe avec l'halogénure d'aluminium. Dans tous les cas, et en particulier pour AlSi , AlSe et AlTe , des produits très purs ont pu être obtenus.

CHAPITRE II

IDENTIFICATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

DES TELLUROHALOGENURES D'ALUMINIUM

Les spectres Debye-Scherrer effectués sur des préparations de tellurohalogénures obtenues après quelques jours de chauffe, présentent des raies mal contrastées. Par contre, après de longs recuits pouvant aller jusqu'à une durée de un mois, on obtient un spectre de poudre dont les raies sont fines et témoignent d'une meilleure organisation cristalline.

Les diagrammes Debye-Scherrer des trois dérivés réalisés à l'aide d'une chambre Philips de 360 mm, et pour la radiation $\text{CuK}\alpha$ sont regroupés dans le tableau VII. (page 50)

Nous avons tenté l'indexation des spectres de poudre dans les systèmes les plus simples. Quelles qu'aient pu être les combinaisons de paramètres envisagées et en dépit de nombreux essais de réseaux réciproques, il n'a pas été possible d'attribuer aux raies de diffraction des indices de Miller permettant de les expliquer toutes et rendant compte avec précision des spectres observés. L'échec des tentatives d'indexation dans les systèmes cubique, quadratique, rhomboédrique, hexagonal, orthorhombique, conduit à attribuer aux tellurohalogénures une symétrie inférieure, monoclinique ou triclinique. Il ne nous a malheureusement pas été possible de caractériser le réseau comme dans le cas des séléniohalogénures : toutes les tentatives de préparation de monocristaux par recuits prolongés ou mise en œuvre d'un processus de « transport » se sont soldées par un résultat négatif.

La comparaison des spectres Debye-Scherrer permet seulement de prévoir une isotypie des trois tellurohalogénures entre eux (figure 12, page 49).

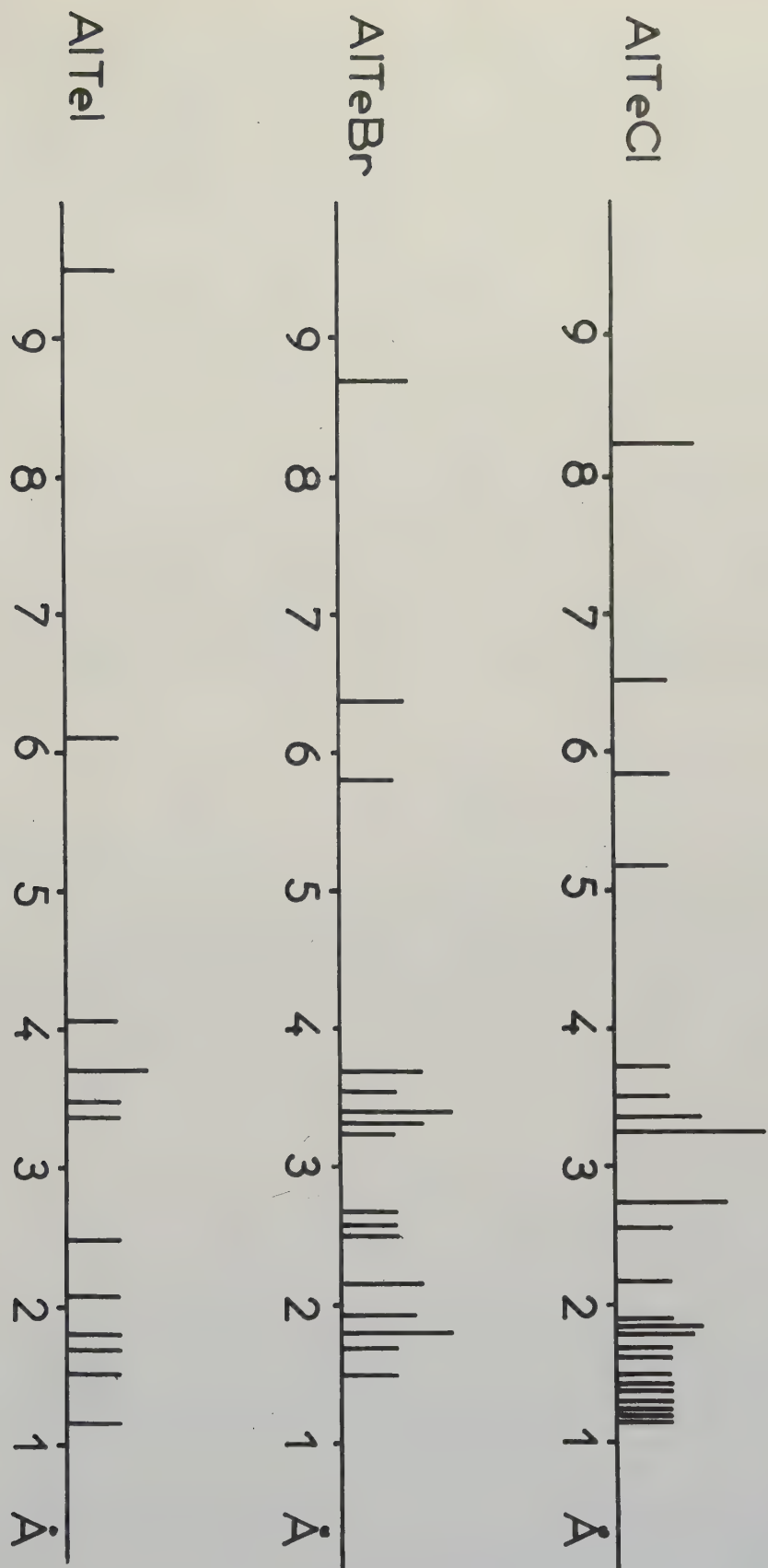


Figure 12

AlTeCl		AlTeBr		AlTel	
d _A	l	d _A	l	d _A	l
8,23	M	8,70	tf	6,10	ttf
6,50	tf	6,38	ttf	4,08	ttf
5,84	tf	5,80	tf	3,71	tf
5,15	ttf	3,71	f	3,49	tf
3,70	tf	3,55	ttf	3,37	tf
3,51	ttf	3,43	M	2,49	f
3,35	M	3,36	f	2,14	f
3,23	F	3,24	tf	1,806	tf
3,11	ttf	2,67	ttf	1,679	tf
2,74	M	2,58	ttf	1,528	ttf
2,48	f	2,50	f	1,171	f
2,14	f	2,14	f		
1,914	f	1,914	f		
1,803	f	1,795	M		
1,787	tf	1,684	f		
1,672	tf	1,533	f		
1,646	ttf				
1,617	ttf				
1,527	ttf				
1,465	ttf				
1,333	ttf				
1,268	ttf				
1,191	ttf				

Tableau VII

CHAPITRE III

COMPORTEMENT CHIMIQUE DES TELLUROHALOGENURES D'ALUMINIUM

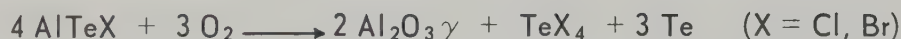
De même que leurs homologues sélénisés, les tellurohalogénures d'aluminium se présentent après broyage sous la forme d'une poudre blanc grisâtre d'aspect onctueux. Ils sont très hygroscopiques et insolubles dans les mêmes solvants que les séléniohalogénures.

I - ACTION DE L'OXYGÈNE

En enceinte fermée et sous pression d'une atmosphère, l'oxygène préalablement desséché réagit de la même façon sur les trois tellurohalogénures en donnant de l'alumine γ et un halogénure de tellure et avec la libération de tellure. L'halogénure de tellure est le bichlorure TeCl_2 dans le cas de AlTeCl , il s'agit par contre d'un tetrahalogénure TeX_4 dans le cas de AlTel :



cependant que pour le tellubromure et le telluiodure :



La réaction est d'autant plus facile que l'halogène est moins électro-négatif. Elle intervient à 100°C dans le cas de AlTeCl , 80°C pour AlTeBr , mais se produit dès la température ordinaire pour AlTel . Il en résulte que le telluroiodure est d'une manipulation très difficile puisqu'il ne doit être en contact qu'avec des atmosphères rigoureusement anhydres et exemptes de toute trace d'oxygène.

Dans leur comportement vis-à-vis de l'oxygène, les tellurohalogénures d'aluminium se rapprochent nettement de leurs homologues sélénisés et se distinguent par contre des thiohalogénures. Il est impossible de remonter aux oxyhalogénures par substitution de l'oxygène alors que les thiohalogénures se prêtent à une telle réaction.

Des essais ont été tentés en tubes scellés pour faire réagir le soufre sur les tellurohalogénures. Quelles qu'aient été les conditions opératoires -température, quantités relatives- il n'a jamais été observé de réaction.

II - ACTION DU CHLORE

Le chlore réagit sur les tellurohalogénures d'aluminium dès la température ordinaire. La réaction, étudiée en enceinte fermée de la même façon que pour les séléniohalogénures, conduit à la destruction des trois composés. Il se forme du chlorure d'aluminium, du dichlorure de tellure TeCl_2 avec libération de l'halogène selon l'équation générale :



Dans le cas du telluroiodure, l'iode libéré se combine secondairement au chlore pour donner le trichlorure ICl_3 .

Il n'est donc pas possible dans le cas des tellurohalogénures d'aluminium de réaliser des substitutions halogénées analogues à celles que permettent les oxyhalogénures AlOX . Les trois familles AlSX , AlSeX , AlTeX se comportent de la même façon vis-à-vis du chlore.

Il n'est pas non plus possible d'obtenir AlTeBr par action du brome sur AlTeI , dans ce cas il y a également destruction du composé de départ avec cette fois formation de tétrabromure jaune orangé TeBr_4 .

L'iode est sans action sur les tellurohalogénures jusqu'à leur seuil de décomposition thermique (AlTeI est d'ailleurs obtenu sous pression d'iode).

III - ACTION DE LA VAPEUR D'EAU

Les tellurohalogénures d'aluminium sont extrêmement sensibles à l'humidité atmosphérique. Il y a libération immédiate de l'hydrogène telluré et de l'hydracide HX :



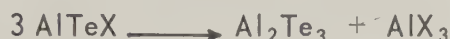
L'hydrogène telluré produit est partiellement dissocié en hydrogène et tellure à la température ordinaire. Nous l'avons recueilli dans un piège refroidi à -20°C .

Toutes les manipulations de tellurohalogénures doivent se faire en atmosphère rigoureusement anhydre.

Des essais d'hydrolyse ménagée conduits en tube laboratoire à diverses températures et sous diverses tensions de vapeur d'eau n'ont pas permis de reproduire l'expérience réalisée dans les mêmes conditions sur les thiohalogénures $AlSX$: il n'est pas possible de remonter aux oxyhalogénures avec libération d'hydrogène telluré. De même que nous l'avons déjà signalé à propos de l'action de l'oxygène les tellurohalogénures se comportent ici comme leurs homologues sélénisés mais se distinguent des thiohalogénures.

IV - STABILITE THERMIQUE

La dégradation thermique des tellurohalogénures d'aluminium, étudiée sous vide, se fait avec départ d'halogénure et formation de tellure, sans phases intermédiaires, selon un processus inverse de la réaction de préparation :



La stabilité thermique des tellurohalogénures, nettement inférieure à celle des oxyhalogénures correspondants, est du même ordre que celle des thiohalogénures ou des séléniohalogénures. $AlTeCl$ est le plus stable, il se décompose à $400^\circ C$. Les températures correspondantes sont de $350^\circ C$ pour $AlTeBr$ et $280^\circ C$ pour $AlTeI$. Les décompositions respectives des tellurohalogénures à ces températures sont totales en deux jours pour $AlTeCl$, une semaine pour $AlTeBr$ et deux semaines pour $AlTeI$.

Aucun palier de perte de poids n'apparaît intermédiairement avant la décomposition complète. L'étude des spectres Debye-Scherrer effectués sur des prélèvements correspondants à différents stades de la décomposition confirme par ailleurs qu'il n'existe aucune phase intermédiaire.

Le processus de décomposition des tellurohalogénures est identique à celui des thiohalogénures et séléniohalogénures.

V - COMPARAISON AVEC OXY-, THIO- ET SELENIOHALOGENURES.

Il nous est désormais possible de faire une comparaison portant sur les quatre classes de dérivés aluminiques.

Il apparaît clairement que les oxyhalogénures se distinguent nettement des autres composés de par leur comportement chimique et de par leur stabilité plus grande (Tableau VIII, page 54)

Une analogie entre thio-, sélénio- et tellurohalogénures est évidente. Les neuf dérivés forment un groupe homogène quant à la stabilité thermique et le comportement vis-à-vis des halogènes. L'action du chlore, en particulier, illustre la fragilité des liaisons $Al-S$, $Al-Se$ et $Al-Te$ comparativement à la liaison aluminium oxygène.

Toutefois, certaines réactions, en particulier l'hydrolyse et le comportement vis-à-vis de l'oxygène montrent que séléniohalogénures et tellurohalogénures sont plus proches entre eux qu'ils ne le sont des thichalogénures. Ceci est à rapprocher de certaines conclusions auxquelles les modalités de préparation nous avaient conduits précédemment.

	températures de Préparations ($^{\circ}\text{C}$)	seuil de décomposition thermique ($^{\circ}\text{C}$)
AlOCl	250	600
AlOBr	400	460
Al ₃ O ₄ Br	500	580
Al ₅ O ₇ Br	600	700
AlOI	250	280
Al ₃ O ₄ I	300	480
Al ₅ O ₇ I	500	540
AlSCl	350	370
AlSBr	320	330
AlSI	280	290
AlSeCl	350	380
AlSeBr	350	340
AlSel	350	280
AlTeCl	380	400
AlTeBr	350	380
AlTel	350	280

Tableau VIII

TROISIEME PARTIE

**LE SELENIOAMIDURE ET LE TELLUROAMIDURE
D'ALUMINIUM**

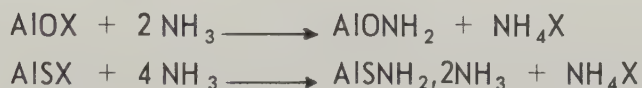
CHAPITRE I

PREPARATION ET PROPRIETES DE AlSeNH_2 et AlTeNH_2

et de leurs DERIVES DE SUBSTITUTION

L'action de l'ammoniac sur les séléniohalogénures et les tellurohalogénures d'aluminium présente un intérêt particulier en raison du caractère original des phases qui en résultent.

Le comportement des oxyhalogénures et des thiohalogénures d'aluminium vis à vis de l'ammoniac a été étudié par P. Hagenmuller et Jean Rouxel (6). Il y a réaction dès la température ordinaire avec formation d'un oxyamidure ou d'un thioamidure :



Ces réactions répondent à un processus de substitution lié à la mobilité de l'halogène. L'analogie entre thio- sélénio et tellurohalogénures, soulignée précédemment, laissait espérer qu'il serait possible de réaliser des réactions analogues avec les dérivés séléniés et tellurés.

I - PREPARATION D'UN SELENIOAMIDURE D'ALUMINIUM.

L'action de l'ammoniac sur les séléniohalogénures d'aluminium a été étudiée en enceinte fermée à 20°C.

L'ammoniac est soigneusement débarrassé de toute trace d'humidité. Pour cela, après liquéfaction à -35°C, NH_3 est soumis à plusieurs distillations successives sur sodium (fig. 13, page 58). Il en résulte un gaz parfaitement sec qui est alors introduit dans l'appareil préalablement soumis au vide. La variation de pression d'ammoniac renseigne sur l'évolution de la réaction, le volume de l'enceinte ayant été déterminé au préalable.

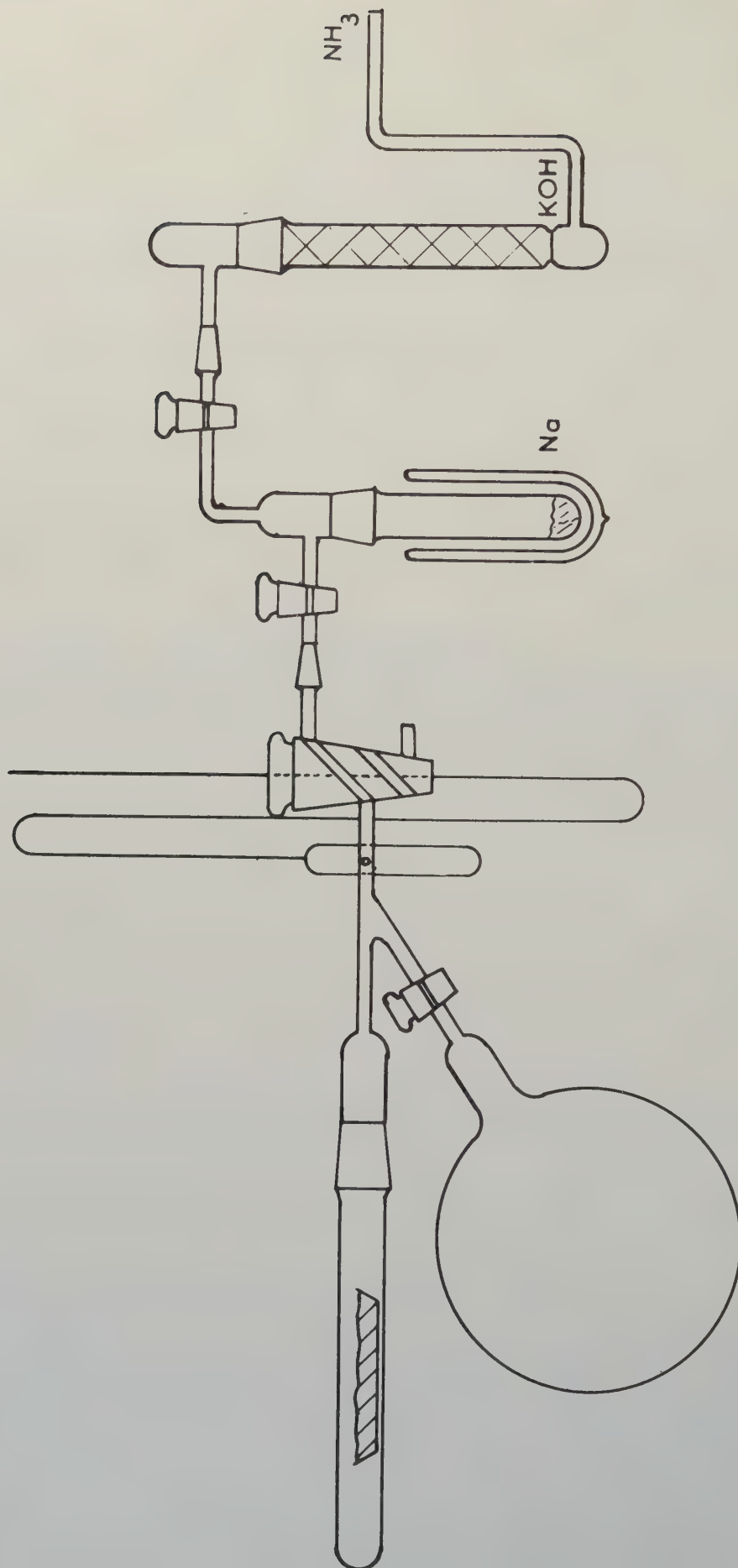


Figure 13

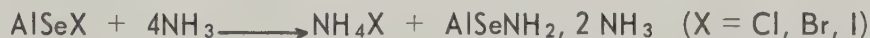
Dès l'arrivée d'ammoniac les séléniohalogénures brunissent. Dans les trois cas, pour chaque groupement AlSeX , quatre moles NH_3 participent à la réaction. Celle-ci est terminée en trois jours pour AlSeCl , deux jours pour AlSeBr et seulement vingt quatre heures pour AlSeI .

Le spectre de diffraction X du produit met en évidence la formation d'halogénure d'ammonium. Il en résulte qu'il doit y avoir apparition simultanée d'un produit de formule globale $\text{AlSeNH}_2, 2\text{NH}_3$. Lors de l'étude du comportement des thiohalogénures d'aluminium vis à vis de l'ammoniac il apparaissait également un produit de formule globale $\text{AlSNH}_2, 2\text{NH}_3$. Sur la nature de ce produit deux hypothèses avaient été formulées par P. Hagenmuller et J. Rouxel :

- le produit était un mélange équimoléculaire de sulfure Al_2S_3 et d'amidure, alors inédit $\text{Al}(\text{NH}_2)_3, 6\text{NH}_3$.
- le produit était effectivement un thioamidure $\text{AlSNH}_2, 2\text{NH}_3$. Une pyrolyse sous pression d'ammoniac marquée par le départ d'hydrogène sulfuré devait confirmer la seconde hypothèse.

Depuis l'amidure d'aluminium a fait l'objet de travaux effectués au laboratoire par J. Rouxel et R. Brec (32) et l'on sait qu'il est instable dans les conditions qui sont celles de nos expériences. $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ se décompose en effet dès -30°C .

Ceci ne permet pas d'autre hypothèse que celle de la formation d'un sélénioamidure $\text{AlSeNH}_2, 2\text{NH}_3$ selon la réaction :



Nous avons toutefois effectué une pyrolyse sous pression d'ammoniac (fig. 14, page 60). Cette pyrolyse est effectivement marquée à 150°C par le départ d'hydrogène sélénié et la formation de nitrure d'aluminium. Il y a formation dans un premier stade de AlSeNH_2 par perte de deux moles NH_3 et dissociation ensuite selon :

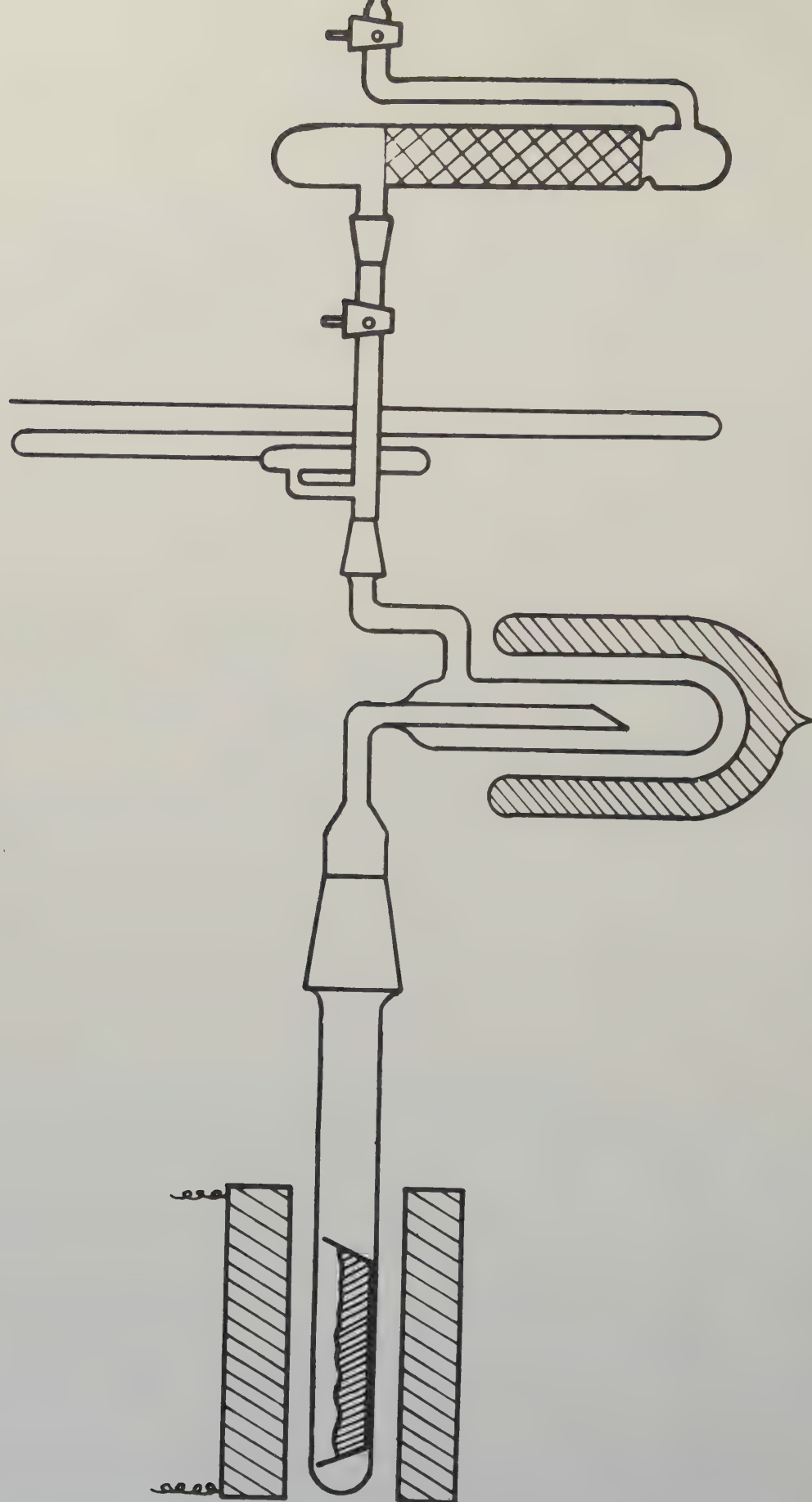


Le sélénioamidure d'aluminium est une poudre brunâtre, très hygroscopique. Il est séparé de l'halogénure d'ammonium, produit simultanément dans la réaction de préparation, par dissolution de celui-ci dans l'ammoniac liquide. Après dix à quinze cycles de lavage, par NH_3 liquide, le sélénioamidure est obtenu très pur.

La thermolyse sous vide de $\text{AlSe}(\text{NH}_2), 2\text{NH}_3$ représentée par la fig. 15, page 61, est marquée par le départ d'une première mole NH_3 à 50°C , d'une seconde à 80°C . Les deux réactions sont réversibles. AlSeNH_2 obtenu à 80°C est stable jusqu'à 150°C . A cette température il se décompose avec perte d'ammoniac et formation de séléniure et de nitrure d'aluminium selon :



Figure 14



ΔP

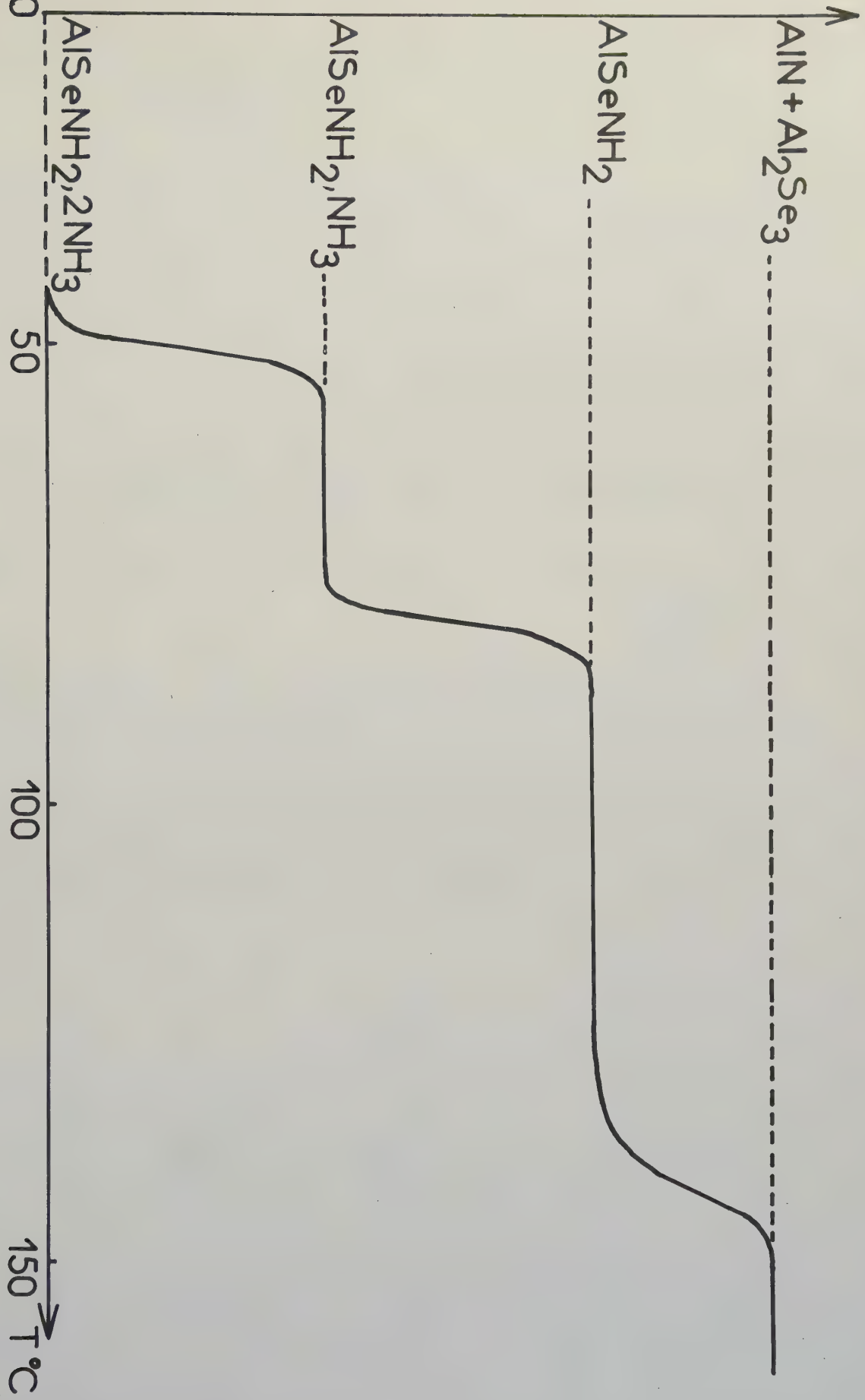


Figure 15

La perte de poids observée et l'analyse chimique effectuée sur le résidu confirment ce schéma. Après un long recuit il est d'ailleurs possible de caractériser le nitrure et le sélénure par leurs spectres de diffraction X.

Le comportement du sélénioamidure d'aluminium est en tous points analogue à celui de l'oxyamidure et à celui du thioamidure. En particulier, le fait que la thermolyse sous pression d'ammoniac s'accompagne de la formation d'hydrogène sélénié suggère l'existence de liaisons hydrogène entre H et Se dans AlSeNH_2 . Ceci nous a déterminé à réaliser le spectre d'absorption infra-rouge de AlSeNH_2 et à le comparer à ceux de AlONH_2 et AlSNH_2 . Ce spectre infra-rouge présente d'ailleurs un intérêt supplémentaire du fait que AlSeNH_2 est amorphe aux rayons X et ne peut être caractérisé par un spectre de diffraction X. L'étude par spectroscopie infra-rouge est relatée dans le prochain chapitre.

II - PREPARATION D'UN TELLURO-AMIDURE D'ALUMINIUM.

Les tellurohalogénures d'aluminium ont été soumis à l'action du gaz ammoniac, soigneusement desséché, dans les mêmes conditions que pour les séléniohalogénures.

Dès la température ordinaire, il y a réaction et les tellurohalogénures prennent une teinte brunâtre. La fin de réaction intervient lorsque quatre moles NH_3 ont réagi sur chaque motif AlTeX . Ceci est atteint au bout d'une semaine pour AlTeCl , trois jours pour le dérivé bromé et seulement vingt quatre heures pour le telluroiodure.

L'analyse radiocristallographique du contenu de la nacelle expérimentale indique la présence d'halogénure d'ammonium NH_4X . Ceci exige la formation simultanée d'un produit de formule globale $\text{AlTeNH}_2, 2\text{NH}_3$ sur la composition réelle duquel nous pouvons répéter les hypothèses faites au paragraphe précédent.

- ou bien il s'agit d'un mélange équimoléculaire $\text{Al}_2\text{Te}_3 + \text{Al}(\text{NH}_2)_3, 6\text{NH}_3$.
- ou bien nous sommes en présence d'une phase unique : le telluroamidure d'aluminium $\text{AlTeNH}_2, 2\text{NH}_3$.

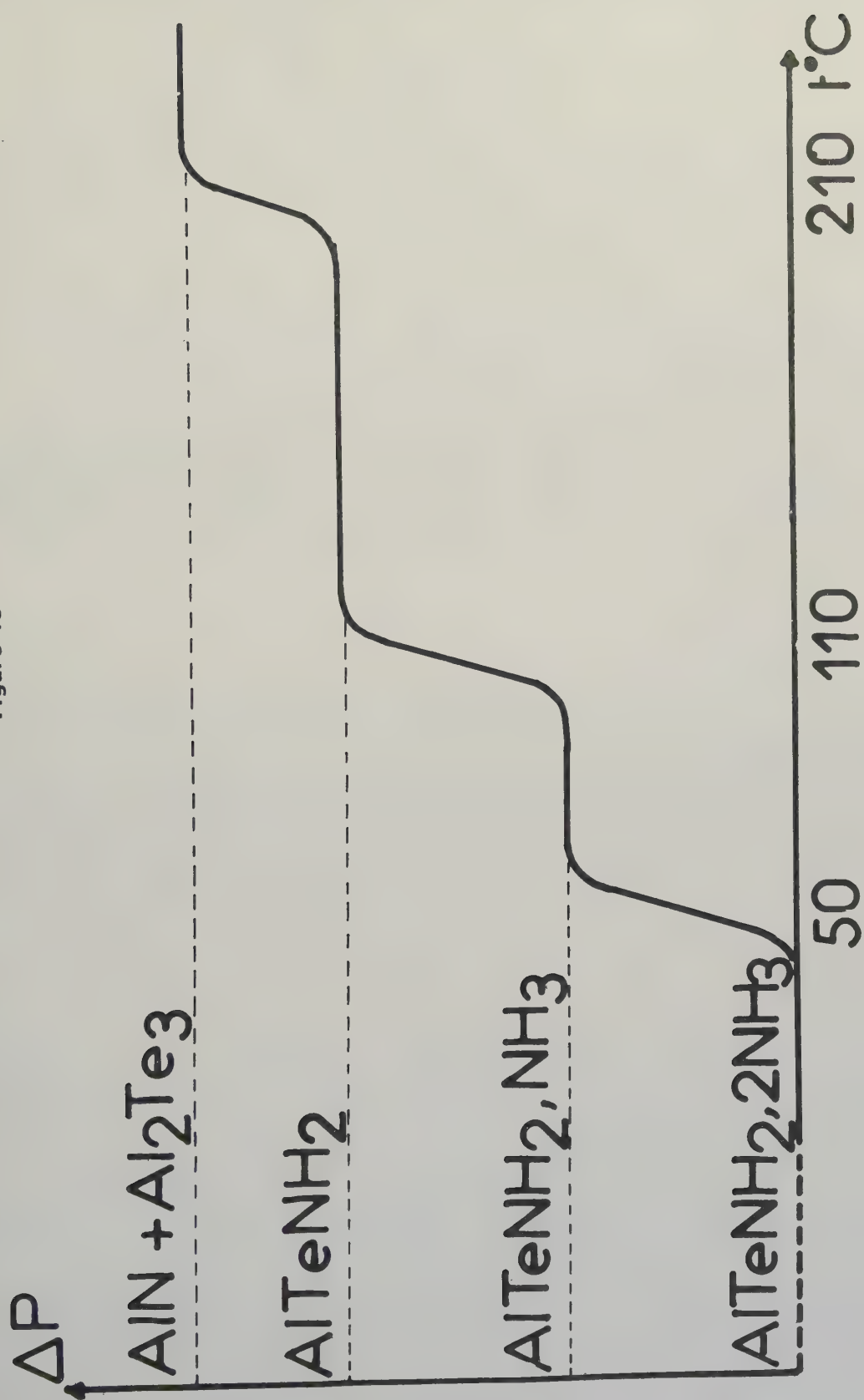
L'instabilité de l'amidure d'aluminium oblige à rejeter la première proposition.

L'action de l'ammoniac sur les tellurohalogénures aboutit à la substitution de l'halogène avec formation d'un telluroamidure selon :



Une dégradation sous pression d'ammoniac réalisée après séparation de l'halogénure d'ammonium par lavages à l'ammoniac liquide, conduit à 150°C au nitrure d'aluminium AlN avec départ d'hydrogène telluré, en accord avec la formule $\text{AlTeNH}_2, 2\text{NH}_3$. (fig. 16, page 63).

Figure 16



La pyrolyse sous vide s'accompagne du départ d'une mole NH_3 à 50°C , d'une deuxième à 110°C . AlTeNH_2 obtenu alors se décompose à 150°C selon :



Le telluroamidure d'aluminium, produit brunâtre, amorphe aux rayons X, présente par conséquent un comportement chimique tout à fait analogue à celui de AlSeNH_2 ou à celui de l'oxy ou du thioamidure. Le spectre infra-rouge de AlTeNH_2 a été réalisé. Il est reporté au chapitre suivant.

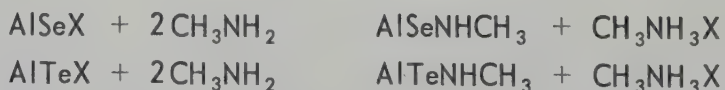
III - ACTION DES AMINES SUR LES SELENIO- ET TELLUROHALOGENURES D'ALUMINIUM.

Les résultats obtenus par ammoniolyse des sélénio- et tellurohalogénures nous ont incités à envisager des réactions analogues avec des dérivés de substitution organique de l'ammoniac. Le comportement des séléniohalogénures et des tellurohalogénures vis à vis des différentes amines utilisées étant absolument identique nous donnerons en même temps les résultats obtenus dans chaque cas.

1° - Monométhylamine

La monométhylamine est gazeuse à la température ordinaire ($E_b = 6,5^\circ\text{C}$) ce qui permet d'opérer dans des conditions analogues à celles de la réaction d'ammoniolyse. A température ordinaire, sous pression d'une atmosphère, deux molécules CH_3NH_2 réagissent par groupement AlSeX ou AlTeX (fig. 17 page 65). La réaction est plus lente que dans le cas de l'ammoniac (quatre jours au lieu de trois jours pour AlSeCl par exemple).

Une étude radiocristallographique effectuée après la fin de réaction dénote la disparition totale du sélénio- ou du tellurohalogénure de départ et la formation de l'halogénure de monométhylammonium. Le lavage du produit obtenu par de la monométhylamine à 0°C permet l'élimination de l'halogénure de méthylammonium. Il reste une phase amorphe qui est soumise à l'analyse chimique et se révèle être un méthyl sélénio- ou un méthyltelluroamidure d'aluminium. La quantité d'halogénure de méthylammonium recueillie à partir des solutions dans la monométhylamine confirme le départ de la totalité de l'halogène. Aucun composé intermédiaire n'a été mis en évidence au cours de la réaction qui s'écrit :



AlSeNHCH_3 et AlTeNHCH_3 sont des produits brunâtres très hygroscopiques, amorphes aux rayons X.

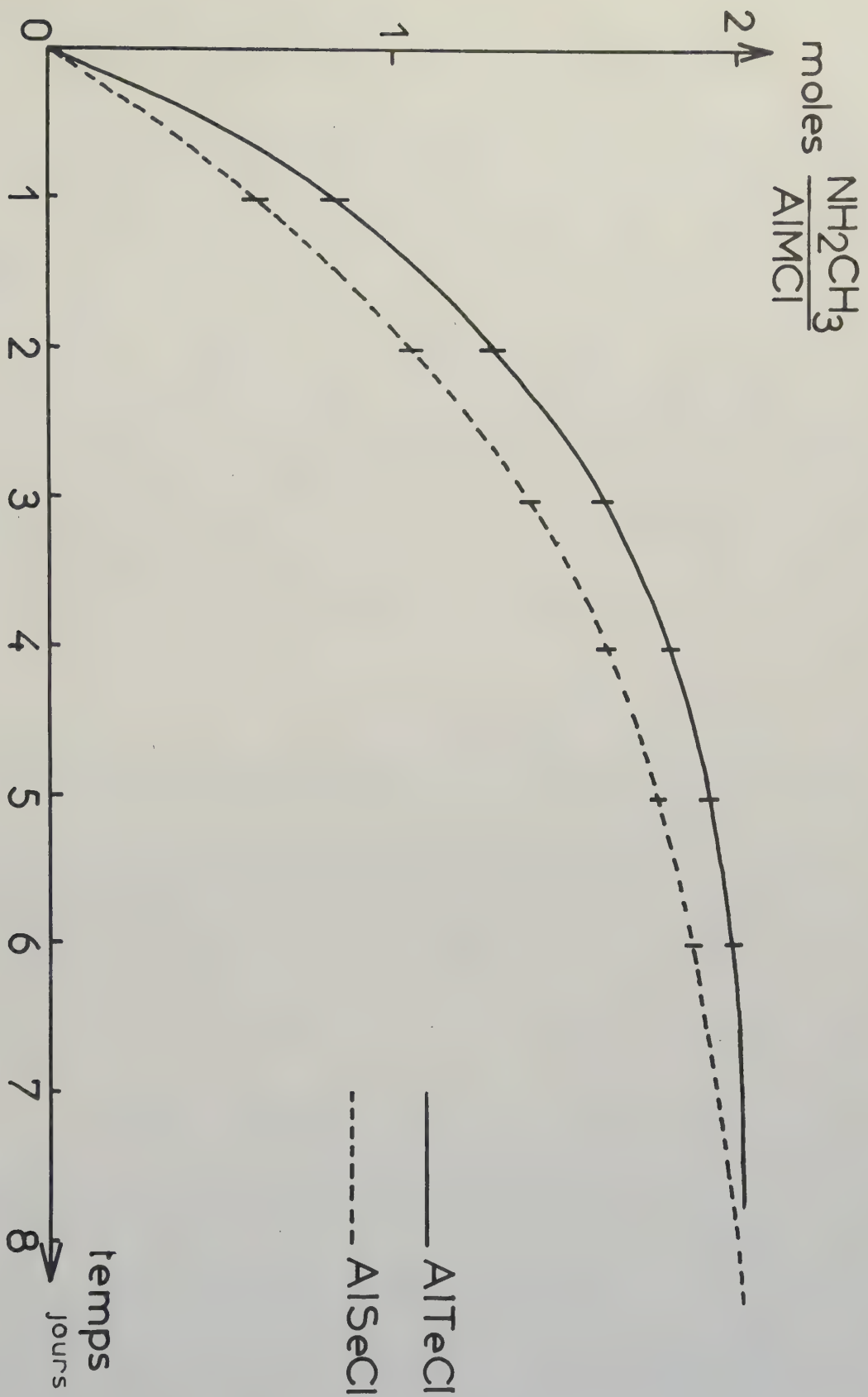


Figure 17

2° - Diméthylamine

L'étude a été réalisée avec la diméthylamine gazeuse ($E_b = 7,4^\circ\text{C}$) dans les mêmes conditions que précédemment. La réaction, plus lente que celle donnée par la monométhylamine (fig. 18, page 67), aboutit à un résultat absolument analogue. Il y a formation d'halogénure de diméthylammonium, caractérisé par son spectre X et analyse chimique, et obtention simultanée d'un diméthylsélénio- ou d'un diméthyltelluroamidure d'aluminium selon :



$\text{AlSeN}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{AlTeN}(\text{CH}_3)_2$ sont brunâtres, hygroscopiques et amorphes aux rayons X.

3° - Triméthylamine

P. Hagenmuller et J. Portier (15) ont établi par mesures cinétiques l'existence d'un complexe activé intermédiaire lors de l'action de l'ammoniac sur FeOCl . Il se ferait d'abord :



réaction suivie immédiatement de l'élimination d'une molécule HCl avec formation d'oxyamidure, l'hydracide halogéné libéré se combinant secondairement avec une deuxième molécule NH_3 pour donner l'halogénure d'ammonium.

Un tel processus réactionnel semblait, à priori, applicable aux dérivés AlSeX et AlTeX . Dans ces conditions, l'action sur les séléniohalogénures et les tellurohalogénures d'aluminium de la triméthylamine qui ne dispose plus d'aucun hydrogène acide devait se limiter à la formation du complexe 1-1. L'expérience a permis de vérifier cette hypothèse ; sous pression d'une atmosphère, la triméthylamine se fixe sur les sélénio- et tellurohalogénures, très lentement (quatre vingt jours sur AlSeCl et 60 jours pour AlTeCl) à raison d'une molécule par motif AlSeX ou AlTeX :



Le schéma proposé par les auteurs cités semble rester valable dans le cas des familles AlSeX et AlTeX .

L'étude par rayons X des produits brunâtres AlSeX , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ et AlTeX , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ permet de retrouver intégralement le spectre des sélénio- ou tellurohalogénures de départ. Ceci ne peut s'expliquer que par une occupation par les molécules $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ des interstices vides de la structure. La taille importante des atomes de sélénium et encore plus de tellure, rend possible une telle disposition d'autant plus que les paramètres de la maille élémentaire obtenus pour les dérivés AlSeX sont grands et correspondent, eu égard au nombre de motifs présents, à des structures peu compactes.

moles $\frac{\text{Amine}}{\text{AlTeCl}}$

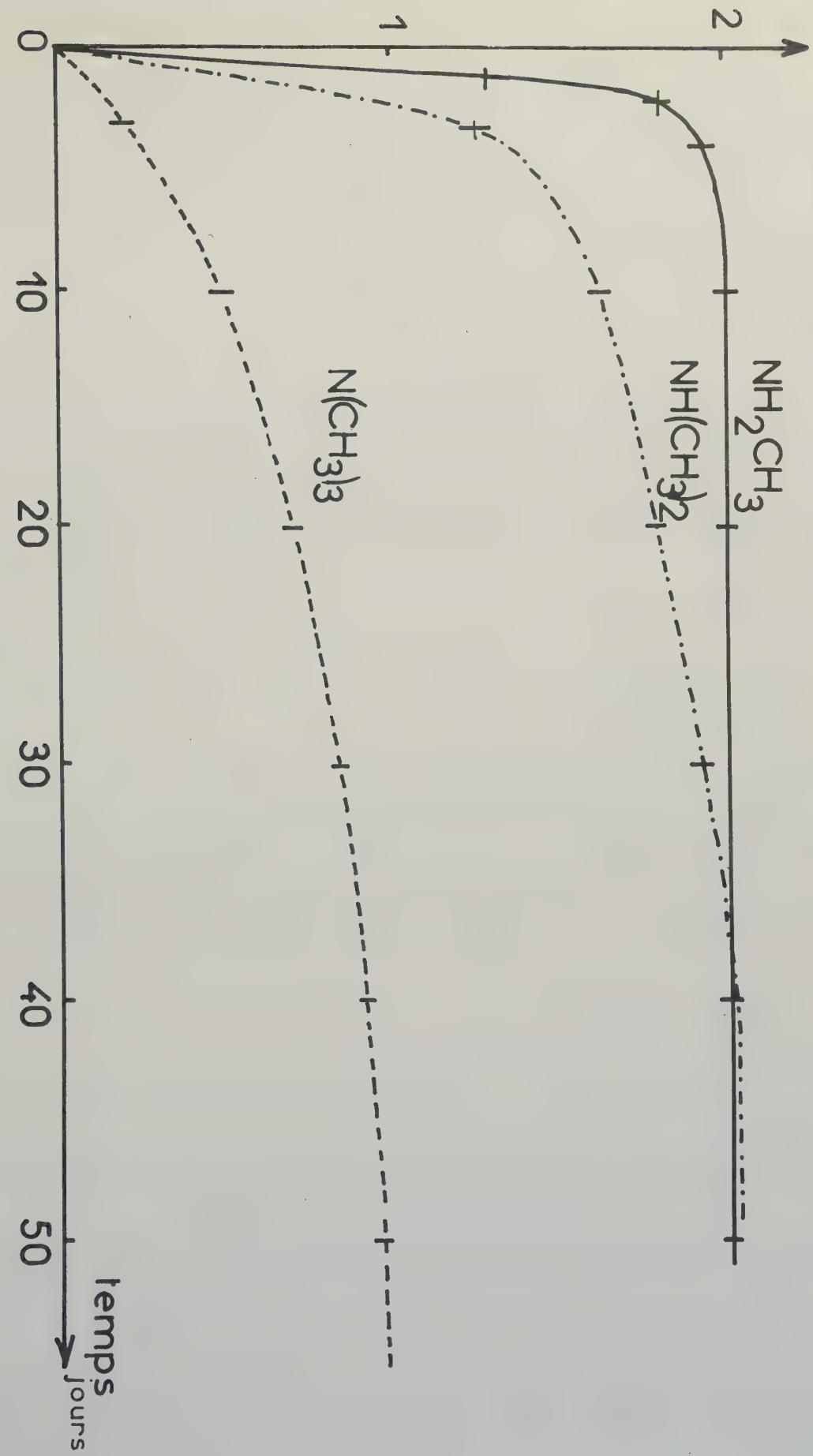


Figure 18

Dans les mêmes conditions l'oxychlorure ferrique se comporte de façon analogue (15), toutefois, les espaces libres étant plus restreints la quantité de triméthylamine acceptée est plus faible, il s'ensuit d'autre part une dilatation du réseau selon l'axe de croissance. Cette interprétation de « l'insertion » de molécules de triméthylamine dans le réseau explique également qu'il n'y ait pas réaction entre AlOCl et $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: la structure de l'oxychlorure d'aluminium est trop compacte pour se prêter à un tel phénomène.

4° - Monoéthylamine

La température d'ébullition de la monoéthylamine à $16,6^\circ\text{C}$ permet de réaliser l'action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ sur les séléniohalogénures et les tellurohalogénures d'aluminium dans les mêmes conditions que pour la monométhylamine. La réaction est en tous points semblable et conduit à un monoéthyl sélénio- ou telluroamidure d'aluminium $\text{AlSeNH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ou $\text{AlTeNH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, brunâtre, amorphe aux rayons X, avec formation simultanée d'halogénure de monoéthylammonium. Par exemple :



Les tellurohalogénures réagissent plus rapidement que les séléniohalogénures, les dérivés iodés que les dérivés bromés et ceux-ci que les dérivés chlorés, mais dans chaque cas la vitesse de réaction reste inférieure à celle observée avec la monométhylamine.

IV - CONCLUSIONS

Il est intéressant de comparer les vitesses des différentes réactions décrites dans ce chapitre. A ce titre, les figures 17-18-19 (pages 65-67-69) permettent de dégager trois constatations importantes :

- Dans une même famille AlSeX ou AlTeX , la vitesse de réaction avec un même réactif (NH_3 ou amine) croît du chlorure au bromure et à l'iodure.
- Dans une même famille AlSeX ou AlTeX et pour un même dérivé, chlorure, bromure, iodure, la vitesse de réaction décroît avec l'encombrement stérique du réactif.
- Pour un même type d'halogénure, chlorure, bromure ou iodure, et pour un même réactif, la vitesse de réaction est plus grande pour le dérivé telluré que pour le dérivé sélénié.

Dans les familles AlSeX et AlTeX la substitution de l'halogène par un radical aminé est d'autant plus rapide que l'ion remplacé est moins électronégatif. Un résultat identique a été obtenu dans le cas des oxyhalogénures AlOX et des thiohalogénures AlSX . L'ion halogène d'autre part, pour l'ensemble des dérivés AlYX , voit sa mobilité augmenter dans le sens $\text{AlTeX} > \text{AlSeX} > \text{AlSX} > \text{AlOX}$. Ce comportement pourrait s'expliquer par la diminution du caractère polaire lorsqu'on envisage dans l'ordre les liaisons aluminium-oxygène, aluminium-soufre, aluminium-sélénium et aluminium-tellure. Ces deux conclusions sont à rapprocher du fait que l'ammoniolysé

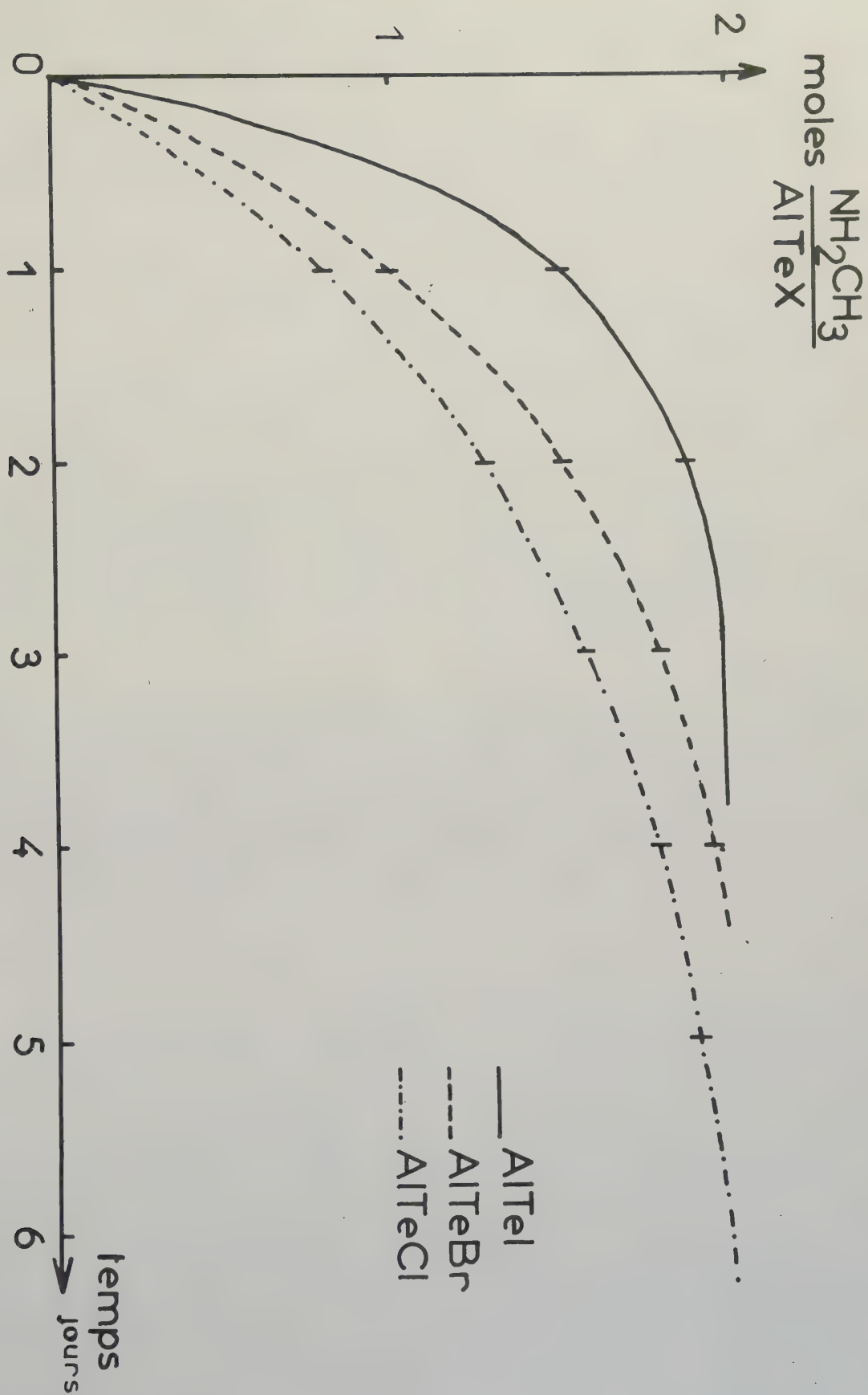


Figure 19

d'un halogénure est d'autant plus facile que les liaisons métal-halogène y sont plus covalentes. A ce titre, les iodures sont les dérivés les plus fréquemment utilisés en vue de la préparation d'amidures dans l'ammoniac liquide.

P. Hagenmuller et J. Portier (15) ont montré que la formation plus rapide de AlONH_2 par rapport à FeONH_2 se justifiait par une approche plus facile de l'aluminium dans le réseau de AlOCl par rapport au fer dans FeOCl . La formation du complexe 1-1 s'en trouve grandement facilitée.

Bien que les structures des tellurohalogénures n'aient pu être déterminées, il est vraisemblable qu'elles sont analogues à celles des sélénio- et thiohalogénures (33).

L'augmentation du caractère covalent des dérivés tend dans tous les cas à conduire à des empilements moins compacts. Par ailleurs, les voisins de l'aluminium étant de plus en plus gros, la coordinence du métal ne peut que devenir de plus en plus faible. L'approche de l'aluminium en sera d'autant plus facile. L'action de la triméthylamine, susceptible de se loger, à raison d'une mole par groupement AlTeX , dans les interstices du réseau sans modifier celui-ci, témoigne en faveur d'une faible compacité. Les calculs qui ont pu être faits dans le cas des séléniohalogénures et comparés aux valeurs trouvées pour les oxyhalogénures correspondants indiquent effectivement une compacité beaucoup plus faible des dérivés AlSeX .

AlYX	volume de la maille $\text{\AA}^3$	volume des atomes $\text{\AA}^3$	% occupés
AlOCl	221,8	151,6	68
AlOBr	328,6	178,4	54
AlOI	372,3	228,2	61
AlSeCl	3786,1	237,6	6,2
AlSeBr	4080,8	264,4	6,5
AlSeI	4643,2	314,2	6,7

Tableau IX

CHAPITRE II

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE du SELENIOAMIDURE

et du TELLUROAMIDURE d'ALUMINIUM

La dégradation thermique de AlSeNH_2 et de AlTeNH_2 sous pression d'ammoniac s'accompagnant de la formation d'hydrogène sélénié H_2Se ou telluré H_2Te laissait supposer la présence de liaisons «hydrogène» entre H et Se dans le sélénioamidure, et entre H et Te dans le telluroamidure, d'autant plus que A. Novak et J. Portier ont conclu à l'existence de telles liaisons dans AlONH_2 et AlSNH_2 (34). Une étude par spectroscopie infra-rouge de AlSeNH_2 et AlTeNH_2 s'imposait donc.

Les spectres infrarouges des composés AlSeNH_2 , AlTeNH_2 et de leurs dérivés deutériés AlSeND_2 et AlTeND_2 ont été faits sur des suspensions des solides dans le nujol et le fluorolube. Les domaines explorés vont de 4000 à 200 cm^{-1} par l'emploi des spectrophotomètres Perkin-Elmer 421 et 225.

Les produits deutériés résultent de l'action directe de l'ammoniac lourd ND_3 sur AlSeCl et AlTeCl :

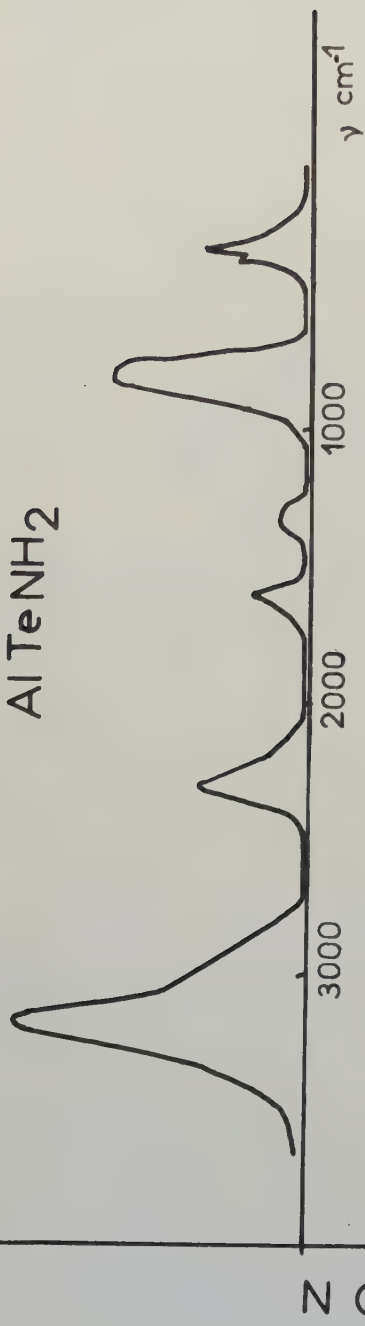


L'ammoniac lourd résulte de l'hydrolyse du nitrure de magnésium par l'eau lourde D_2O . De grandes précautions sont à prendre pour obtenir ND_3 absolument exempt d' H_2O ou de D_2O : pour y parvenir nous avons suivi la méthode préconisée par J. Portier et P. Bouclier (35).

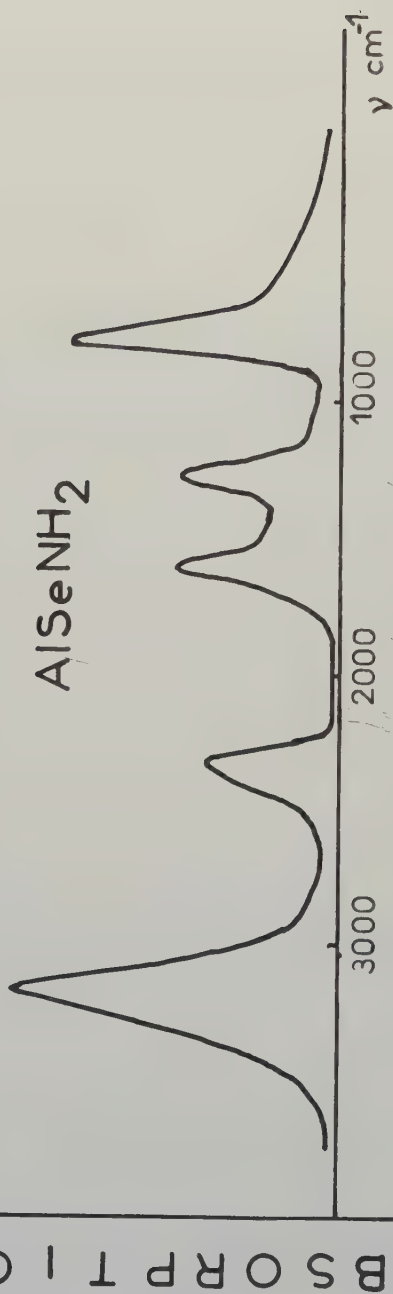
Les nombres d'ondes et les intensités relatives des bandes observées ainsi que l'attribution proposée sont rassemblées dans le tableau X (page 73).

Les spectres observés sont semblables à ceux de l'oxyamidure et du thioamidure d'aluminium (34) ce qui a permis l'attribution des bandes. Cette comparaison et les spectres de AlSeND_2 ou AlTeND_2 (fig. 20, page 72) permettent de conclure que la formule AlSeNH_2 ou AlTeNH_2 est correcte et non pas $\text{Al}(\text{SeH})(\text{NH})$ ou $\text{Al}(\text{TeH})(\text{NH})$.

AlTeNH₂



AlSeNH₂



AlSeND₂

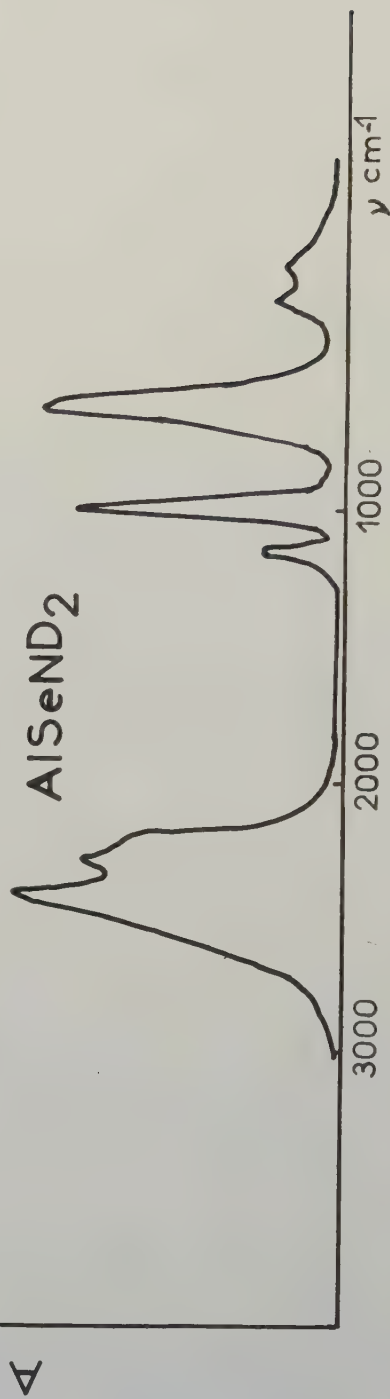


Figure 20

AlTeNH ₂	AlSeNH ₂	AlSeND ₂	Attribution
3150 FI	3175 FI	2395 2295 FI	ν_o NH ₂ ν_o ND ₂ ν_s NH ₂ ν_s ND ₂
2275 f	2323 f		
1595 m	1612 m		δ NH ₂
	1345 m	1165	δ ND ₂
		1026	ν_w NH ₂ ν_w ND ₂
785 FI	787 FI		ρ NH ₂
		651 F	vib. du squelette
354 f	347 f	459 f	
327 f		363 f	

Tableau X

Comme pour l'oxy- et le thioamidure, la bande vers 1600 cm⁻¹ caractérise le groupement NH₂, elle est incompatible avec l'existence d'un groupement NH.

On peut également constater les interactions NH...Y par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène : la bande attribuée aux vibrations de valence ν NH des groupements NH₂ est intense et très large ($\Delta \nu \frac{1}{2} \approx 300$ cm⁻¹) (dans les produits hydrogénés on ne peut pas résoudre les composantes ν_o NH₂ et ν_s NH₂) et sa position est considérablement inférieure aux fréquences ν NH de l'amidoaluminate de sodium (de 3400 à 3300 cm⁻¹) (36) dans lequel il n'y a pas de liaison hydrogène ; les bandes ν NH dans ce dernier sont fines ($\Delta \nu \frac{1}{2} \approx 10$ cm⁻¹). En outre, la fréquence δ NH₂ des composés AlSeNH₂ et AlTeNH₂ est plus élevée que celle des systèmes contenant le groupe AlNH₂ sans liaisons hydrogène (1560 - 1540 cm⁻¹).

L'étude par spectroscopie infrarouge fait donc ressortir l'unité des dérivés AlONH₂, AlSNH₂, AlSeNH₂, AlTeNH₂. En établissant la présence de liaisons «hydrogène» dans ces composés, elle explique leur comportement particulier lors de la dégradation thermique sous pression d'ammoniac. Enfin, ces dérivés étant amorphes aux rayons X, la spectroscopie infrarouge constituait le moyen le plus indiqué pour le caractériser.

CONCLUSION

Ce travail complète les résultats obtenus par P. Hagenmuller et J. Rouxel sur les oxyhalogénures et thiohalogénures d'aluminium. L'obtention des dérivés sélénisés AlSeX et tellurés AlTeX revêt un double intérêt de par la rareté de ce type de composés et en raison de la comparaison générale des dérivés aluminiques AlYX ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) qu'elle rend possible.

La préparation des séléniohalogénures et des tellurohalogénures d'aluminium est réalisée selon différentes méthodes dont la meilleure est l'action en tube scellé d'un excès d'halogénure AlX_3 sur le séléniure ou le tellure d'aluminium.

Les six dérivés sont obtenus très purs. L'étude de leurs propriétés chimiques et de leur stabilité thermique permet de différencier nettement les oxyhalogénures AlOX de l'ensemble plus homogène formé par thio- et tellurohalogénures. Toutefois, à l'intérieur même de ce groupe les familles AlSeX et AlTeX sont plus proches entre elles qu'elles ne le sont des thiohalogénures ainsi que le montre notamment l'impossibilité de remonter aux oxyhalogénures par substitution d'oxygène au sélénium ou au tellure alors que les dérivés AlSX se prêtent à une telle transformation.

Les séléniohalogénures et tellurohalogénures d'aluminium ont été identifiés par voie radiocristallographique. L'obtention de monocristaux des dérivés sélénisés a permis l'étude structurale par les méthodes de Laue, Bragg et par l'emploi de la chambre de précession de Buerger. La symétrie de la maille est monoclinique. Les paramètres, affinés sur spectres de poudre ont été calculés. Pour chaque séléniohalogénure il y a quatre motifs AlSeX par maille élémentaire. L'examen des indices attribués aux taches de diffraction établit par ailleurs l'isotypie des trois dérivés, le groupe d'espace commun est $\text{P2}_1/\text{m}$.

Par ammoniolyse des sélénio- et des tellurohalogénures d'aluminium deux nouveaux composés ont été obtenus : le sélénioamidure et le telluroamidure d'aluminium. AlSeNH_2 et AlTeNH_2 , premiers dérivés de ce type ont fait l'objet d'une étude chimique qui a permis de préparer un certain nombre de dérivés de substitution. La dégradation thermique sous pression d'ammoniac laissait supposer la présence de liaisons de type « hydrogène » entre H et Se dans AlSeNH_2 , entre H et Te dans AlTeNH_2 . Une étude par spectroscopie infra-rouge a permis de vérifier cette hypothèse tout en caractérisant AlSeNH_2 et AlTeNH_2 , par ailleurs amorphes aux rayons X.

Les résultats obtenus par étude radiocristallographique des séléniohalogénures d'aluminium établissent un nouveau type structural pour les dérivés MYX . Son application aux thiohalogénures AlSX dont la structure n'a pu être établie par référence aux types classiques antérieurement définis, se révèle très fructueuse.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Dönges - Z. anorg. allg. Chem. 1950 263, 280
2. E. Dönges - Z. anorg. allg. Chem. 1951 265, 56
3. H. Hahn, W. Nickels - Z. anorg. allg. Chem. 1960 304, 100-108
4. D. L. Eaton - J. Am. Ceram. Soc. 1964 47, 11, 554-8
5. W. Peck, J. F. Dewald - J. Electrochem. Soc. 1964 111, 5, 561-3
6. P. Hagenmüller, J. Rouxel, J. David, A. Colin, B. Le Neindre - Z. anorg. allg. Chem. 1963 323, 1-12
7. G. R. Waitkins, R. Shute, W. C. Fernelius - Inorg. Syntheses 1946 II, 184
8. O. Glemser, T. Rilsen - Z. naturforsch 1948 3b, (2)
9. A. Schneider, G. Gattow - Z. anorg. allg. Chem. 1954 277, 49
10. W. Biltz, A. Voigt - Z. anorg. allg. Chem. 1923 126, 50
11. W. Nespital - Z. physik. Chem. 1932 16, 164
12. H. Schäfer - Chemical Transport Reactions A. Press 1964 Chap. I
13. C. Dagron - C. R. 1965 260, 1422-4
14. E. Merck - Dosages complexométriques 1965 p. 21-2
15. J. Portier - Rev. Chimie Minérale 1966 3, 483-518
16. H. Hahn, W. Nickels - Z. anorg. allg. Chem. 1962 314 303-6
17. Goldsztaub - Bull. Soc. frans. Minéral. 1935 58, 49
18. Zachariasen - Acta Cryst. 1951 4, 231
19. Zachariasen - Acta Cryst. 1963 16, 8 784-8
20. A. Hardy, A. M. Hardy - C. R. 1963 256, 3477-79
21. M. Danot, J. Rouxel - C. R. 1966 862, 1879-81
22. Christoffersen - Acta Cryst. 1959 12, 14-16
23. P. Palvadeau et J. Rouxel - travaux en cours
24. Guinier - Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod 1964
25. H. Schäfer - Chemical Transport Réactions A. Press 1964 p. 11
26. Clark, Elkin - 1954 U.S. 406-666
27. Hackspill - Bull. Soc. Chim. 1920 27, 254
28. H. Bärnighausen, G. Brauer, N. Schultz - Z. anorg. allg. Chem. 1965 338, 250-65
29. M. S. Mirgalovskaya, E. D. Skudnova - Izvest. Akad. Nauk. SSSR 1959 4, 148-52
30. K. D. Anil - Separation of heavy metals Pergamon Press 1961 p. 228
31. Bruxl, Maxymovicz - Z. anorg. allg. Chem. 1926 68, 14
32. R. Brec et J. Rouxel - travaux en cours
33. P. Palvadeau et J. Rouxel - Bull. Soc. Chim. sous presse
34. A. Novak, J. Portier - C. R. 1964 258, 2582-4
35. J. Portier, P. Bouclier - Bull. Soc. Chim. 1967 2, 738
36. R. Brec, A. Novak, J. Rouxel - Bull. Soc. Chim. sous presse

Vu et approuvé :

Nantes, le 18 avril 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRILLOUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nantes, le 21 avril 1967

Le Recteur de l'Académie de Nantes,

M. SCHMITT.

Edition originale. Tirage hors
commerce à 150 exemplaires

Imprimé par

La Copie Multiple

1 bis, rue Kervègan - Nantes

Procédé Offset - Photo Direct

